

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-043222

(43)Date of publication of application : 14.02.1997

(51)Int.Cl.

G01N 30/48
B01D 15/00
B01J 20/26
C01B 31/02
C08G 61/00
G01N 30/88

(21)Application number : 07-190148

(71)Applicant : NAKARAI TESUKU KK

(22)Date of filing : 26.07.1995

(72)Inventor : KIMATA KAZUHIRO

(54) FILLER FOR LIQUID CHROMATOGRAPHY AND ITS PRODUCING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently separate hardly separable compounds, especially polychlorinated biphenyl(PCB) group and Fullerene group by constituting with a carrier chemically modified with polycyclic aromatic functional group with a specific fused ring number.

SOLUTION: A silylation reagent having a polycyclic aromatic functional group with a specific fused ring number of 5 to 10 is reacted with hydroxyl group on the carrier surface and a stationary phase having a polycyclic aromatic functional group is formed on the carrier surface. For a polycyclic aromatic functional group with a specific fused ring number of 5 to 10, a picenyl group or perylenyl group, etc., are raised for examples. In the case of ring number of 5 or less, sufficient tenacity is not obtained and the separation of the objective compounds becomes hard. In the case of 10 or more, bonding quantity of the stationary phase to the carrier decreases and tenacity lowers. Therefore, it is disable to bond with the carrier as much as possible to gain larger tenacity of PCB group and Fullerene group. For the carrier, silica gel is favorable because the adoption of this makes the surface area of carrier material large and the amount of bonding stationary phase becomes large and so the separation capability of the objective compound improves.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3494763

[Date of registration] 21.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The bulking agent for liquid chromatography characterized by consisting of polycyclic aromatic series functional groups whose number of the condensed rings is 5-10 from the support by which chemical modification was carried out.

[Claim 2] The bulking agent for liquid chromatography according to claim 1 said whose support is silica gel.

[Claim 3] The manufacturing method of the bulking agent for liquid chromatography characterized by forming in the front face of this support the stationary phase which this silylation reagent is made to react with the hydroxyl group of a carrier surface, and has said polycyclic aromatic series functional group using the silylation reagent which has the polycyclic aromatic series functional group whose number of the condensed rings is 5-10.

[Claim 4] The manufacturing method of the bulking agent for liquid chromatography according to claim 3 said whose support is silica gel.

[Claim 5] The separation approach characterized by facing separating polychlorinated biphenyl or fullerene by the liquid chromatography technique, and using the bulking agent which consists of polycyclic aromatic series functional groups whose number of the condensed rings is 5-10 from the support by which chemical modification was carried out.

[Translation done.]

This Page Blank (uspto)

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the bulking agent for liquid chromatography which has the structure the new bulking agent for liquid chromatography and its manufacture approach are started, especially the holding power over polychlorinated biphenyl and fullerene may be made to become size effectively, and the method of manufacturing it advantageously. Moreover, this invention relates also to the approach of separating polychlorinated biphenyl or fullerene, using this bulking agent for liquid chromatography.

[0002]

[Background of the Invention] It is widely used for purification of the various compounds which result in an organic compound at large, separation, etc. from the living body related substance from the place [from the former, application of wide range separation conditions is possible for the liquid chromatography technique, and / do not need to expose a sample to an elevated temperature and] also under the temperature conditions that room temperature extent is low which can separate a compound. And the separability of the matter by this liquid chromatography technique can raise the separability of the compound by the liquid chromatography technique by selection of that bulking agent from the place greatly influenced with the engine performance of the bulking agent with which a column is filled up.

[0003] By the way, generally as such a bulking agent for liquid chromatography, C18 mold bulking agent which combined the octadecyl radical with support is used abundantly. And in recently, although that holding power is demonstrated by the interaction of the hydrophobicity of C18 mold bulking agent, and the hydrophobicity of a sample, in order to perform separation of various compounds by the liquid chromatography technique, the compound whose separation is fully impossible with this C18 system column is also increasing the column (henceforth C18 system column) using this C18 mold bulking agent.

[0004] And for example, polychlorinated biphenyl (henceforth PCB) is in one of the compound groups with difficult separation in such a C18 system column. These PCBs are used in various kinds of fields from the place which is excellent in burning resistance, thermal stability, oxidation resistance, electrical characteristics, solubility, inactive, liquid nature, etc. especially before mainly Since it was used in large quantities as electrical parts and heat carriers, such as a transformer and a capacitor, many PCBs are far emitted to the environment recently from the dioxin which attracts attention in the environmental problem. While it ** and the toxicity of PCBs becomes clear in recent years, the environmental pollution by PCBs poses a serious problem, and analysis of PCBs, especially analysis of toxicity are needed.

[0005] however, it is difficult for PCBs to have 200 or more kinds of isomers, and to separate these isomers — in addition, in order to demonstrate toxicity different, respectively by the number of chlorine atoms and the difference in a joint location which have been combined with the biphenyl frame, it is difficult to perform the toxic analysis.

[0006] Namely, the thing to which the chlorine atom has generally combined the location which each has combined mutually neither with the 2nd place at the time of considering as the 1st place nor the 6th place in the biphenyl frame PCBs strong toxicity — demonstrating — especially — 3, 3', 4, and 4' — tetra-chloro biphenyl (IUPAC No.77) — three — three — ' — four — four — ' — five — PENTA — chloro — a biphenyl (IUPAC No.126) — and — three — three — ' — four — four — ' — five — five — ' — hexa — chloro — a biphenyl (IUPAC No.169) — toxicity — being strong — things — being clear — ** — carrying out — having — **** . And since measuring the total amount of PCBs cannot only estimate the toxicity correctly in case the toxicity of various PCB samples is evaluated, it is necessary to separate strong toxic PCBs and to measure the amount.

[0007] However, in carrying out the quantum of the strong toxic PCBs using the gas-chromatography technique, in order to pretreat PCBs for example, generally an activated carbon column is used. And the separability to strong toxic PCBs of the activated carbon column is low, and in order to fully separate PCBs, the effectiveness at the time of carrying out the quantum of the PCBs from the place which needs two or more activated carbon columns worsens. Moreover, since there are few burdens of a sample when carrying out the direct method of analysis of the PCBs using capillary tube GC-MS, problems — sufficient sensibility is not obtained — arise. Furthermore, the present condition is that the holding time of PCBs by this PYE system column is short, and sufficient separation must have been performed in the case where liquid chromatography separates strong toxic PCBs into the silica gel of support using the column (henceforth a PYE system column) using the PYE bulking agent which combined the pyrenyl ethyl group. So, development of the approach of separating strong toxic PCBs from such a background efficiently is desired.

[0008] Moreover, it is one of the compounds which cannot separate fullerene efficiently in C18 system column, either, as represent with C60 or C70 grade, these fullerene be the compound groups with which it come to combine

various functional groups by make into a basic frame the simple substance which consist of only carbon atoms and become , or this simple substance , and it be a new matter with which the new function which may be apply to fields , such as a superconducting material , a ferromagnetic ingredient , drugs , a lubricating oil , and a semi-conductor , be expect .

[0009] By the way, these fullerene is separated from soot by generating with the soot generated in the cases, such as arc discharge of a graphite rod, and resistance heating, and extracting this soot with aromatic hydrocarbon solvents, such as toluene. It ** and it is necessary to make upwards the useful function which these allotropes have, respectively discover, and to perform separation of each allotrope, and purification from the place where the technique which compounds only the fullerene of a single class now is not established from the allotrope of the fullerene of the variety intermingled in the toluene extract solution of said soot. however, fullerene has very much the allotrope or isomer which has the similar property — in addition, isolation by purification methods, such as the distillation and recrystallization which are the high-melting matter, and are well used for purification of the usual compound since there is a possibility of changing to other allotropes under hot conditions, and sublimation, is difficult. Therefore, separability is excellent in separation purification of these fullerene, and, moreover, the separation using the liquid chromatography technique which may separate fullerene is expected from it in mild conditions.

[0010] However, since it was hardly held in C18 system column in solvents, such as toluene which dissolves fullerene well, even if it makes it this fullerene, there was a trouble of being well inseparable.

[0011] Therefore, when such a C18 system column and the existing bulking agent for other liquid chromatography are used, it is anxious for development of such a difficulty separability compound, especially the bulking agent for liquid chromatography which may separate PCBs and fullerene efficiently from the place where the difficulty separability compound which must fully have been separated exists.

[0012]

[Means for Solution] And the bulking agent obtained by carrying out chemical modification of the support in a polycyclic aromatic series system functional group as a result of this invention person's repeating retrieval wholeheartedly about a functional group which has the outstanding holding power that such a technical problem should be solved showed stronger holding power to strong toxic PCBs, and moreover, the property of becoming strong was found out, so that the number of the condensed rings with which the holding power constitutes said polycyclic aromatic series functional group increased. And as a result of applying such a bulking agent to separation of PCBs, when the conventional bulking agent was applied, dissociating became possible [separating strong difficult toxic PCBs effectively]. Moreover, it could check that it was the bulking agent which recognizes well the difference in the carbon number which constitutes fullerene from a conventional bulking agent advantageously when such a polycyclic aromatic series functional-group joint mold bulking agent is applied to separation of fullerene, and it became clear by using the bulking agent according to this invention that fullerene may be separated efficiently.

[0013] That is, this invention makes the summary the bulking agent for liquid chromatography characterized by consisting of polycyclic aromatic series functional groups whose number of the condensed rings is 5-10 from the support by which chemical modification was carried out.

[0014] Therefore, in the bulking agent for liquid chromatography according to such this invention, from the place where chemical modification of the support is carried out in the stationary phase which has a polycyclic aromatic series functional group, a hydrophobic interaction is caused among various compounds and these compounds are held by the hydrophobicity of the stationary phase. moreover, it — in addition, from the place whose polycyclic aromatic series functional group is an electron-donative functional group which has many pi electrons, it has the substituent of electronic suction nature, namely, the compound which the charge transfer interaction caused between the compounds of electronic receptiveness becomes large, with has an electron withdrawing group will be held still more strongly. Furthermore, the compound which the pi electron of said polycyclic aromatic series functional group has a large electronic interaction with the pi electron of the compound which has a pi electron, and has a pi electron will also be held strongly.

[0015] In addition, according to the desirable mode of the bulking agent for liquid chromatography according to this this invention, silica gel will be used for said support.

[0016] And the surface area of a support ingredient becomes large and the holding power of the compound by said bulking agent, as a result separability are made to improve more by adopting silica gel as support from the place when the amount of the stationary phase you are made to combine with a carrier surface may be made to become size easily.

[0017] Moreover, this invention makes this sililation reagent react with the hydroxyl group of a carrier surface using the sililation reagent which has the polycyclic aromatic series functional group whose number of the condensed rings is 5-10, and also let the manufacturing method of the bulking agent for liquid chromatography characterized by forming in the front face of this support the stationary phase which has said polycyclic aromatic series functional group be the summary.

[0018] That is, like the above, the stationary phase which has the polycyclic aromatic series functional group whose number of the condensed rings is 5-10 will be prepared as a sililation reagent, and installation of the stationary phase to support may be ensured [efficiently and] by making it react with the hydroxyl group of a carrier surface.

[0019] furthermore, the desirable voice of the manufacture approach of the bulking agent for liquid chromatography of following this invention — if it depends like — said support — the above-mentioned **** — it considers as silica gel like.

[0020] And it will be obtained more advantageous [the bulking agent with which the amount of the stationary phase you are made to combine from the place where the surface area of a support ingredient becomes large by using

support as silica gel such as, and reactivity with the hydroxyl group of said silylation reagent and a carrier surface moreover becomes good increases and with which holding power will be made to increase if it puts in another way]. Moreover, even if it reduces the amount of the silylation reagent made to react to support from the place when the reactivity of a silylation reagent and support is made to increase, the bulking agent which has the outstanding holding power will be obtained.

[0021] Furthermore, this invention is faced separating polychlorinated biphenyl or fullerene by the liquid chromatography technique, and also makes the summary the separation approach characterized by using the bulking agent which consists of polycyclic aromatic series functional groups whose number of the condensed rings is 5-10 from the support by which chemical modification was carried out.

[0022] That is, in this separation approach, since the bulking agent which consists of polycyclic aromatic series functional groups whose number of said condensed rings is 5-10 from the support by which chemical modification was carried out is used, strong toxic polychlorinated biphenyl and the polychlorinated biphenyl which toxicity does not have will be advantageously separated from the place where a polycyclic aromatic series functional group and strong toxic polychlorinated biphenyl are easy to do an interaction. Moreover, since the interaction of a polycyclic aromatic series functional group and fullerene changes with differences in the carbon number which constitutes fullerene, a fullerene allotrope will also be separated advantageously. Thus, if it is in this invention, when the conventional bulking agent is used, dissociating, since holding power is inadequate may separate difficult isomer, allotrope, etc. effectively.

[0023]

[Embodiment of the Invention] By the way, although it will not interfere even if it is the thing of what kind of gestalt if chemical modification of the support is carried out as a bulking agent according to this invention in the polycyclic aromatic series functional group whose number of the condensed rings like the above is 5-10, generally it is the bulking agent of the chemical bond mold with which it is expressed with an Ar-A-O-support ingredient (however, an Ar:polycyclic aromatic-series functional group, A:spacer radical, O: oxygen atom).

[0024] And although any well-known support ingredients may be used if this polycyclic aromatic series functional group is made to join together through a predetermined spacer radical (A), the above mentioned polycyclic aromatic series functional group is made to join together chemically as a support ingredient which gives the target bulking agent and it may be held If in manufacturing this bulking agent it is when adopting the chemical modification method using the organosilicon compound (silylation reagent) well known as a general process of a bulking agent Porous glass besides silica gel, a glass bead, an alumina, a titania, a zirconia, etc. will be used suitably. But if the reactivity of a silylation reagent and the hydroxyl group of a carrier surface is taken into consideration in the surface area list of a support ingredient, also in said support, it will be desirable, silica gel and porous glass will be more desirable, and silica gel will be used.

[0025] In addition, said silylation reagent does not react only to the hydroxyl group which exists on an inorganic support ingredient front face, and the alcoholic hydroxyl group which exists in organic support reacts. Since the reaction of this silylation reagent and an alcoholic hydroxyl group forms alkoxysilane (Si-O-R) and that association receives hydrolysis easily, it cannot be used on conditions which use a water-alcoholic mixed solvent as a mobile phase solvent, but when liquid chromatography is performed under the conditions which use neither water nor alcohol for a mobile phase solvent, it is possible to also use the support ingredient which makes a basis polysaccharide, such as organic polymer gels, such as polystyrene gel and polyvinyl-alcohol gel, and agarose, a cellulose.

[0026] Moreover, as a spacer radical you are made to combine between the polycyclic aromatic series functional groups and support ingredients which are expressed with said A, the great portion of holding power over PCBs and fullerene by the bulking agent is discovered in a polycyclic aromatic series functional-group part, and various kinds of well-known atomic groups may be used from the place hardly influenced by the difference in a spacer radical. And although straight chain hydrocarbon groups, such as a methylene group, ethylene, and a propylene radical, are mentioned, even if the atomic group into which the functional group containing a sulfur atom besides being ether linkage, amide association, an ester bond, a carbonyl group, etc. and a nitrogen atom etc. was introduced is used for them as such a spacer radical, for example, it does not interfere at all. Moreover, although the thing of structure which has a spacer radical was illustrated, it is not limited only to this, and even if said polycyclic aromatic series functional group is made to combine with a direct support ingredient, without minding a spacer radical, it does not interfere at all here.

[0027] And chemical modification to said support ingredient is performed by this invention in the polycyclic aromatic series functional group whose number of the condensed rings is 5-10. Are ** and when the number of the condensed rings of a polycyclic aromatic series functional group is smaller than 5 It is because it becomes difficult for sufficient holding power not to be acquired but to separate the target compound. When the number of the condensed rings of a polycyclic aromatic series functional group is larger than 10 A polycyclic aromatic series functional group becomes large, and for the reaction inhibition by steric hindrance It is because the amount of association of the stationary phase to support decreases and holding power declines, and since the amount which exists in the nature decreases according to the increment in the number of the condensed rings further, in case a bulking agent is manufactured, it is because it becomes difficult to obtain the polynuclear aromatic compound of an initial complement.

[0028] moreover, as such a polycyclic aromatic series functional group If the number of condensed rings is set to 5-10, it will be the thing which may have anythings adopted. For example, a PISENIRU radical, a peri RENIRU radical, a PENTA phenyl group, a pen TASENIRU radical, A tetra-phenylene group, a benzofluoran CHINIRU radical, a hexa phenyl group, a hexa SENIRU radical, a ruby SENIRU radical, a koro NENIRU radical, a TORINAFUCHIRENIRU

radical, a hepta-phenyl group, a hepta-SENIRU radical, a pyran friction mark nil radical, a deca SHIKURENIRU radical, an OBARENIRU radical, etc. are mentioned. Although it is desirable to consist of only six membered-rings as for these polycyclic aromatic series functional groups since conjugate [of the pi electron on that distortion of a ring decreases or a ring] is no longer checked, within and limits which do not affect the engine performance as a bulking agent. For example, five membered-rings may be included in the configuration ring like said benzofluoran CHINIRU radical or a deca SHIKURENIRU radical, or eight membered-rings may be included in the configuration ring like said tetra-phenylene group. Moreover, even if the polycyclic aromatic series functional group has the substituent on the ring, it does not interfere at all.

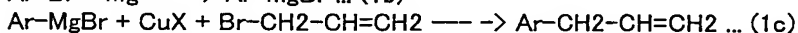
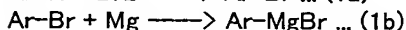
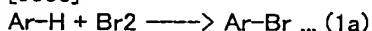
[0029] By the way, generally, although the amount of the stationary phase in the bulking agent according to this invention (polycyclic aromatic series functional group) affects the holding time of a solute, if the amount increases, the interaction of a solute and a stationary phase will become large and the holding power of a solute will increase as the result. And this relevance can be similarly applied about PCBs and fullerene, and the strong holding power over PCBs and fullerene is demonstrated by use of the bulking agent a stationary phase is made to come to join together, consequently it may succeed in separation of these compounds effectively. [many] That is, in order to obtain the bulking agent to PCBs and fullerene which has bigger holding power, it is desirable to make as many polycyclic aromatic series functional groups as possible combine with support.

[0030] Although the minimum of the amount of the stationary phase in the bulking agent according to this invention changes with conditions on the other hand and it is not generally determined, there should just be sufficient amount to demonstrate effectively the holding power over the matter made into the purpose generally. So, in case chemical modification of the support is carried out in the stationary phase which has a polycyclic aromatic series functional group, even if the reactivity is somewhat bad compared with the reactivity in the conventional bulking agent, the bulking agent which may fully be used is obtained from the place where the holding power over the solute of the stationary phase adopted as the bulking agent according to this invention is strong. That is, in case chemical modification is carried out in a polycyclic aromatic series functional group, even if it is the support to which reactivity with the polycyclic aromatic series functional group worsens, the width of face of selection of the support which a bulking agent more useful than the conventional bulking agent may be obtained, therefore is made to react can extend advantageously. In the bulking agent which specifically has 3 times as many holding power as this as compared with the conventional bulking agent, if it has holding power comparable as the conventional bulking agent and is made for the amount of a stationary phase to increase more than it even if the amount of the stationary phase of this bulking agent is set to one third, it will become the useful bulking agent with which holding power has been improved.

[0031] Although the bulking agent for liquid chromatography according to this invention may be manufactured in here using various kinds of well-known reactions. How to make the silylation reagent which has 1 polycyclic aromatic series functional group react to support generally, 2) After introducing into support the approach to which the organometallic compound which has a polycyclic aromatic series functional group is made to react with support, and the functional group which has 3 reactivity, it will be manufactured using reactions, such as an approach of making a polycyclic aromatic series functional group combine with the functional group.

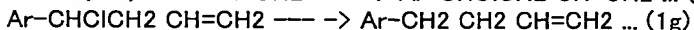
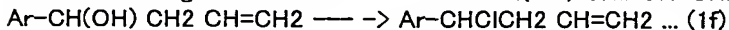
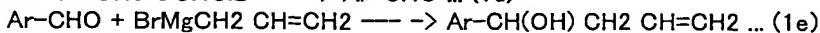
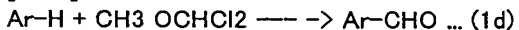
[0032] By the approach of using said silylation reagent of 1, the substituent which has a double bond in a polycyclic aromatic series functional group is first introduced more into a detail. And installation to the polycyclic aromatic series functional group of the substituent which has this double bond can be advantageously performed by making it concrete like the reaction shown in the following reaction formula (1a), (1b), and (1c) by introducing into a polycyclic aromatic series functional group the substituent which has double bonds, such as an allyl group. In addition, Ar expresses a polycyclic aromatic series functional group, and CuX expresses halogenation copper, and the same is said of the following reaction formulae here.

[0033]



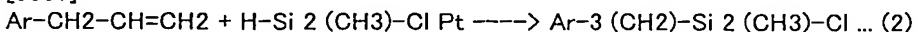
[0034] Moreover, installation of the substituent which has this double bond may be restricted to the above-mentioned reaction, and may be performed not like a thing but like following reaction-formula (1d) - (1g). In addition, installation of 4-butenyl group is performed as a substituent which has a double bond here.

[0035]



[0036] Subsequently, a silylation reagent is obtained by carrying out the so-called high DOROSHI relation reaction which makes hydrosilane (H-Si) add to the double bond part of the polycyclic aromatic series functional group which has the double bond obtained by said reaction formula (1c) using a platinum catalyst as shown in the following reaction formula (2). And in this reaction, addition of an anti-mull KOFUNIKOFU mold mainly advances, and the addition reaction of hydrosilane reacts so that a silicon atom may combine with the end of an alkene molecule. This approach has a large invert ratio to a silylation reagent, and since there is little side reaction, it has the advantage that the silylation reagent of the structure made into the purpose is easy to be obtained.

[0037]



[0038] Moreover, as a reactant substituent of the silylation reagent compounded in this way, although a

chlorosilane (Si-Cl) radical etc. is mentioned, such a reactant substituent is not necessarily restricted only to one among four substituents combinable with a silicon atom, but the silylation reagent which has two pieces or three reactant functional groups may also be applied to the chemical modification of support, and as a reactant functional group of such a silylation reagent Not only in the chlorosilane chlorine (- Cl) is made to come to combine with a silicon atom If it is the functional group in which active sites, such as a hydroxyl group which exists in a silicon atom at carrier surfaces, such as a bromine (- Br), methoxy (-OCH₃), ethoxy (-OCH₂ CH₃), and an alkylamino radical (- NR₂), and a reaction are possible, anything may be applied to this invention.

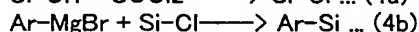
[0039] In addition, as the synthetic approach of a silylation reagent, although the approach using the addition reaction to the double bond of hydrosilane was illustrated in the above, it is not limited to this at all and a silylation reagent can be compounded also by the organic compound which has two or more reactant functional groups (mainly chlorine), and the approach to which organic metal reagents, such as a Grignard reagent, are made to react. [0040] And the target bulking agent can be obtained by making the silylation reagent which has the polycyclic aromatic series functional group obtained by the reaction formula (2) react to support, such as silica gel (HO-Si), as shown in a reaction formula (3).

[0041]



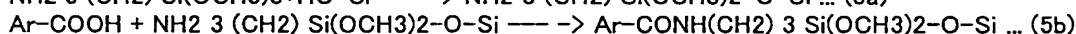
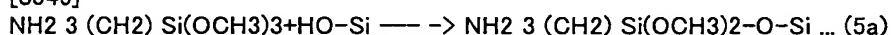
[0042] moreover, the approach using said organometallic compound of 2 — Locke etc. — it is the reported approach [D.C. Locke, J.J.Schermud and B.Banner, Anal.Chem., 44, and 90 (1972)], and pass the following reaction formula (4a) and two steps of reaction processes shown in (4b) by this approach — the target bulking agent is obtained. In addition, the reaction shown in a reaction formula (4a) in here Using the reagent which can chlorinate a hydroxyl group like a thionyl chloride, are the reaction which chlorinates the hydroxyl group of support (for example, silica gel), and the reaction shown in a reaction formula (4b) It is the reaction which combines with support the polycyclic aromatic series functional group which said reaction formula (1a) and the Grignard reagent obtained according to (1b) are made to react with the chlorination support compounded in the following reaction formula (4a), and is expressed with Ar. In addition, Si shows silica gel residue among a reaction formula.

[0043]



[0044] Furthermore, although the method of making a polycyclic aromatic series functional group combine with the functional group is similar with the approach to which the organometallic compound shown by the above 2 is made to react with support after introducing into support the functional group which has said reactivity of 3 By this approach, as shown in the following reaction formula (5a), the functional group which has reactivity like the amino group beforehand is introduced into support (for example, silica gel). As the support into which this amino group and the functional group which can react, for example, the polycyclic aromatic series functional group which has a carboxyl group, and the reactant functional group obtained in the following reaction formula (5a) were introduced is shown in the following reaction formula (5b) The target bulking agent is obtained by carrying out condensation with condensing agents, such as dicyclohexylcarbodiimide. In addition, although the reaction in which amide association is finally formed is shown by this example, it may be similarly carried out about the combination of the functional group which forms an ester bond, ether linkage, etc. Moreover, Si-O- in a reaction formula shows silica gel residue.

[0045]



[0046] Thus, although the bulking agent according to this invention may be manufactured by various kinds of synthetic approaches, it is the useful technique of the ability to combine various functional groups with inorganic support by the difference in the functional group which it was widely known as a chemical modification method by the organic compound of inorganic support, and has been combined with the organosilicon compound (silylation reagent), and it is desirable to be manufactured by said approach of 1 from the place where the target bulking agent is obtained easily.

[0047] Moreover, although it can be characterized [the] also by this invention carrying out liquid chromatography separation of PCBs and the fullerene using the bulking agent according to writing **** this invention and PCBs and fullerene can be effectively separated now by this, the same actuation or same conditions as usual will be adopted as separation actuation by the liquid chromatography technique of such PCBs and fullerene.

[0048] That is, if it is in such separation actuation, it is made for PCBs and fullerene to be supplied as a solution dissolved in the predetermined solvent to the column made to fill up with the bulking agent according to this invention. PCBs are well dissolved in aromatic hydrocarbon solvents, such as hydrocarbons, such as a hexane and an isooctane, and toluene, benzene. By the way, moreover, fullerene From the place which is what is well dissolved in aromatic hydrocarbon solvents and carbon disulfides, such as trichlorobenzene, toluene, and benzene, when carrying out separation purification, to the solvent in which PCBs are dissolved The direction which uses an aromatic hydrocarbon system solvent, a carbon disulfide, etc. for the solvent in which fullerene is dissolved for toluene, a hexane, etc. becomes possible [preparing the more high-concentration sample solution for separation], and is desirable.

[0049] And PCBs and fullerene carry out sequential elution of PCBs and fullerene which were supplied in the solution gestalt in this separation column with the mobile phase solvent which is held with a bulking agent, then is made to circulate in a separation column. As a mobile phase solvent, in addition, about PCBs It does not have the same ultraviolet absorption field as PCBs, but PCBs can be detected more advantageously. It is desirable that hydrocarbon solvents which do not have the pi electron so that the interaction of a sample and a stationary phase

may not be checked, such as a hexane and an isooctane, are used. And about fullerene for example, the mixed solvent of toluene, a hexane, or a toluene and a hexane — the mixed solvent of a carbon disulfide or a carbon disulfide, and toluene is used preferably. And PCBs and fullerene become possible [separating each isomer or allotrope of PCBs and fullerene] with a mobile phase solvent by being made to be eluted from a separation column with time, and separating with time the eluate made to flow out of this separation column according to an individual, respectively.

[0050]

[Example] It is a place needless to say that this invention is not what also receives any constraint by the publication of such an example although some examples of this invention are shown, in order to clarify this invention still more concretely below. Moreover, it should be understood that it is what can add modification which becomes various based on this contractor's knowledge, correction, amelioration, etc. to this invention unless it deviates from the meaning of this invention besides the following examples besides the further above-mentioned concrete description.

[0051] Example The synthetic — polycyclic aromatic series joint mold silica gel bulking agent of a 1 — polycyclic aromatic series joint mold bulking agent compounded the bulking agent of the examples 1-3 of this invention which have the stationary-phase (polycyclic aromatic series functional-group + spacer radical) structure shown in Table 1, and the examples 1-3 of a comparison through the reaction of a three-stage called installation of the double bond to one polynuclear aromatic compound, the reaction of the polynuclear aromatic compound and chlorosilane which have two double bonds, and the reaction of 3 silica gel and chlorosilane. In addition, although both the bulking agents of the examples 1 and 2 of this invention have the same stationary-phase structure all over Table 1, it faces compounding these bulking agents, and in order to make the conversion of a stationary phase and silica gel different and to distinguish, another cable address shows.

[Table 1]

		充填剤 略号	固定相の構造	名 称
本 発 明 例	1	COP-5-1	$C_{24}H_{11}-(CH_2)_5-Si(CH_3)_2-$	コロネルベンチルシリル
	2	COP-5-2	$C_{24}H_{11}-(CH_2)_6-Si(CH_3)_2-$	コロネルベンチルシリル
	3	PER-3	$C_{26}H_{11}-(CH_2)_2-Si(CH_3)_2-$	ペリレニルプロピルシリル
比 較 例	1	PYE	$C_{16}H_9-CH_2CH_2-Si(CH_3)_2-$	ビレニルエチルシリル
	2	NE	$C_{10}H_7-CH_2CH_2-Si(CH_3)_2-$	ナフチルエチルシリル
	3	C18	$C_{18}H_9-Si(CH_3)_2-$	オクタデシルシリル

[0052] (a) composition [of the synthetic — coronene aldehyde of 5-KORONE nil pentyl dimethylsilyl-ized bulking agent] — first — coronene:6.0g — 600 — agitating under 0-degree C temperature conditions, after adding titanium-tetrachloride:36mL, dichloro methyl methyl ether:36mL was hung for 5 minutes, and was dropped at the thing made to dissolve in the carbon disulfide of mL(s) at this. It agitates for 30 minutes, and it was made to react further under ice-cooling after dropping, agitating at a room temperature for 1 hour. After this reaction, after moving the reaction solution and shaking to the separating funnel which put in ice, the organic layer was separated. And further, the carbon disulfide extracted the water layer of residue, reduced pressure distilling off of the carbon disulfide was carried out after desiccation with the sodium sulfate together with the organic layer which separated this previously, and the rough crystal of a coronene aldehyde was obtained. By extracting the non-dense crystal obtained here by the xylene using a Soxhlet extractor, the insoluble solid-state was removed to the xylene, it recrystallized [xylene], and the coronene aldehyde made into the purpose was obtained (yield: 6.2g). In addition, the check of a product was performed using NMR.

[0053]

$C_{24}H_{12} + CH_3OCHCl_2 \rightarrow C_{24}H_{11}-CHO$ [0054] $^1H-NMR(CDCl_3)$: delta (ppm)
8.5-8.95(11H,m,Ar), 10.71(1H,s,-CHO)

[0055] synthetic — magnesium [of — 2-(1-hydroxy-4-pentenyl) coronene]: — 0.73g and tetrahydrofuran: — 20mL — a flask — putting in — it — the inside of an argon air current — 4-BUROMO-1-butene:2.7g — in addition, the Grignard reagent was prepared. Moreover, the coronene aldehyde compounded above: Azeotropy of the 6.0g was carried out to benzene, and the tetrahydrofuran was made to distribute the thing except water. And said Grignard reagent was dropped at this. And it was made to react after dropping of this Grignard reagent for 1 hour, carrying out heating reflux. After cooling the obtained reaction mixture to a room temperature after this reaction, water and phosphoric acid were added to it, and it extracted with toluene. After drying the obtained toluene layer with a sodium sulfate, reduced pressure distilling off of the toluene was carried out, and rough 2-(1-hydroxy-4-pentenyl) coronene was obtained (yield: 6.1g).

[0056]

C₂₄H₁₁-CHO + BrMg(CH₂)₂ CH=CH₂ → C₂₄H₁₁-CH(OH) (CH₂)₂ CH=CH₂ [0057] Rough 2-(1-hydroxy-4-pentenyl) coronene obtained by the synthetic — above of — 2-(1-chloro-4-pentenyl) coronene: Triphenyl phosphine:10.5g and carbon-tetrachloride:100mL are added to 11.5g, and it was made to react for 6 hours, flowing back. Ethanol was added to reaction mixture after this reaction, it flowed back and superfluous triphenyl phosphine was decomposed for further 1 hour. And after distilling off the solvent of the obtained reaction mixture, the silica gel column chromatography which uses toluene as an expansion solvent refined, and rough 2-(1-chloro-4-pentenyl) coronene was obtained (yield: 7.5g).

[0058]

C₂₄H₁₁-CH(OH) (CH₂)₂ CH=CH₂ → C₂₄H₁₁-CHCl(CH₂)₂ CH=CH₂ [0059] Rough 2-(1-chloro-4-pentenyl) coronene obtained by the synthetic — above of a — 1-koro NENIRU-4-pentene: It was made to react for 5 hours, after making tetrahydrofuran:100mL distribute 7.4g and adding lithium aluminum hydride:1.5g to this, carrying out heating reflux. and after reflux and a room temperature — a night — it was left. After adding water to reaction mixture after this reaction and hydrolyzing a lithium aluminum hydride, benzene extracted the compound made into the purpose and it was dried with the calcium chloride. The toluene:hexane after carrying out reduced pressure distilling off of the obtained benzene = the silica gel column chromatography which uses 1:1 as an expansion solvent refined, and the 1-koro NENIRU-4-pentene made into the purpose was obtained (yield: 5.8g). In addition, the check of the obtained 1-koro NENIRU-4-pentene was performed by NMR.

[0060]

C₂₄H₁₁-CHCl(CH₂)₂ CH=CH₂ → C₂₄H₁₁-(CH₂)₃ CH=CH₂ [0061] ¹H-NMR(CDCl₃): delta (ppm) 2.14(2H,tt,J=7.7Hz,7.5Hz,-CH₂ CH₂-Ar), 2.35(2H,dt,J=7.5Hz,7.0Hz,CH₂=CH-CH₂), 3.54(2H,t,J=7.7Hz,CH₂-Ar),5.09(1H,dd,J=10.3Hz[cis],1.5Hz[geminal],CH₂=CH-), 5.18(1H,dd,J=16.0Hz[trans],1.5Hz[geminal],CH₂=CH-),6.00(1H,ddt,J=7.0Hz,10.3Hz,16.0Hz,CH₂=CH-), 8.30-8.88 (11H, m, Ar)

[0062] Chlorosilane was made to react to the 1-koro NENIRU-4-pentene obtained above by composition [of — 5-KORONENIRU pentyl dimethyl chlorosilane] —, next the high DOROSHI relation reaction which made platinum the catalyst, and 5-KORONENIRU pentyl dimethyl chlorosilane which is a siliation reagent was compounded.

[0063] That is, 1-koro NENIRU-4-pentene:5g is first dissolved in benzene:100mL, and chloroplatinic acid:20mg and dimethyl chlorosilane:10mL are added to this, and it was made to react at 80 degrees C for 3 hours, flowing back. And 5-KORONENIRU pentyl dimethyl chlorosilane which filters and removes a platinum catalyst after a reaction, carries out reduced pressure distilling off of the still more superfluous dimethyl chlorosilane and benzene, and is made into the purpose was obtained (yield: 5.9g). In addition, the check of a product was performed by NMR.

[0064]

C₂₄H₁₁-(CH₂)₃ CH=CH₂ + H-Si(CH₃)₂-Cl Pt → C₂₄H₁₁-(CH₂)₅-Si(CH₃)₂-Cl [0065] ¹H-NMR(CDCl₃): delta (ppm)

0.3 (6H, s, Si-CH₃ 3x2), 0.8 (2H, m, and Si-CH₂), 1.5 (2H, m, -CH₂ CH₂ CH₂-Si), 1.8 (2H, m, -CH₂ CH₂-Ar), 3.3 (2H, t, CH₂-Ar), 8.30-8.88 (11H, m, Ar)

[0066] A — 5-KORONE nil pentyl dimethylsilyl-ized bulking agent — [synthetic] Ranks second, it was made to react to silica gel by having used as the siliation reagent 5-KORONENIRU pentyl dimethyl chlorosilane obtained above, and 5-KORONE nil pentyl silanizing bulking agent was obtained.

[0067] It was made to react to a detail more, for 8 hours, after distributing the silica gel (particle diameter: 5-micrometer, pole diameter:10nm, and surface area:300m² / g):1 weight section in the toluene:30 weight section and adding the 5-KORONENIRU pentyl dimethyl chlorosilane:2 weight section and the pyridine:0.5 weight section to it, carrying out heating reflux. Suction filtration washing was carried out one by one in the 100 weight sections of a methanol and chloroform after this reaction, it dried at 50 degrees C, and the bulking agent (COP-5-1) of the example 1 of this invention made into the purpose was obtained.

[0068] In addition, the quantity of 5-KORONENIRU pentyl dimethyl chlorosilane to add was decreased to above one fourth, and the bulking agent (COP-5-2) of example of example of this invention 2 to which the conversion of the silica gel and the siliation reagent which are support was reduced was obtained similarly.

[0069] By the way, it is that which can compound the coronene derivative which has a double bond besides the above-mentioned reaction, and a siliation reagent can be obtained by making the coronene derivative and dimethyl chlorosilane which were obtained react. For example, 2-KORONENIRU ethyl dimethyl chlorosilane is compoundable as the following through vinyl coronene from a coronene aldehyde.

[0070] first, bromination — methyltriphenylphosphonium:3.6g — tetrahydrofuran:30 — mL was distributed, and on room temperature conditions, n-butyl lithium:6.7mL of 1.5M was hung on it for 5 minutes, and was dropped at it. In the room temperature, it agitated after dropping for 2 hours. The coronene aldehyde compounded like the above to this: The solution which made tetrahydrofuran:50mL distribute 3.3g is added, and it was made to react on room temperature conditions further for 5 hours, agitating. The ether extracted what added the saturated ammonium chloride solution to the obtained reaction mixture after this reaction. And the obtained ether layer was dried with the sodium sulfate, reduced pressure distilling off of the solvent was carried out, and the rough crystal was obtained. this rough crystal — dichloromethane: — it was made to dissolve in 10mL, the silica gel column chromatography which uses hexane:ethyl-acetate =4:1 as an expansion solvent refined, and vinyl coronene was obtained (yield: 1.5g).

[0071] ¹H-NMR(CDCl₃): delta (ppm)

5.84(1H,dd,J=10.9,1.57Hz,=CH₂),6.24(1H,dd,J=17.2,1.57Hz,=CH₂),8.7(1H,dd,J=17.2,10.9Hz,CH=),8.7-9.2(11H,m,Ar)

[0072] And 2-KORONENIRU ethyl dimethyl chlorosilane was compounded by using vinyl coronene:1.5g as a raw material like the time of compounding 5-KORONENIRU pentyl dimethyl chlorosilane from a 1-koro NENIRU-4-pentene (yield: 1.9g). Below, the result of NMR of the obtained product is shown.

[0073] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: delta (ppm)

0.29 (6H, s, Si-CH 3×2), 1.44 (2H, and m and CH₂), 3.74 (2H, and m and CH₂), 8.6-9.0 (11H, m, Ar)

[0074] And even if it makes it 2-KORONENIRU ethyl dimethyl chlorosilicane obtained by doing in this way, the target bulking agent can be obtained by making it react with silica gel like the case where the bulking agent of the example 1 of this invention is compounded from said 5-KORONENIRU pentyl dimethyl chlorosilicane.

[0075] (b) composition [of the synthetic — BUROMO perylene of 3-peri RENIRU propyl dimethylsilyl-ized bulking agent] — first — perylene:10.0g — carbon-tetrachloride:80 — mL was added and the solution made to dissolve bromine:2.0mL in the carbon tetrachloride of 30mL(s) was dropped over 1 hour. And it was made to react after dropping, agitating for 6 hours. after this reaction and a room temperature — a night — it was left. Reduced pressure distilling off of the carbon tetrachloride was carried out, and ethanol was added and it flowed back. After cooling, suction filtration of the rough crystal was carried out, and they were collected (yield: 11.5g).

[0076]

$\text{C}_{20}\text{H}_{12} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_{20}\text{H}_{11}-\text{Br}$ [0077] BUROMO perylene which — allyl-compound perylene — [synthetic] Ranked second, and was obtained at magnesium:0.97g and said reaction among the argon air current by the tetrahydrofuran as a solvent: 11.5g was made to react and the Grignard reagent was prepared. Under the present circumstances, in order to advance a reaction smoothly, after adding the methyl iodide and making a reaction start, it carried out by the approach of adding BUROMO perylene. It was made to react after the completion of addition, flowing back for 1 hour. And the obtained reaction mixture was cooled to -20 degrees C after the reaction, cuprous iodide:3.8g was added, and allyl bromide:7.3g was dropped immediately. It reacted after dropping for 2 hours, carrying out a temperature up. It was left after the reaction 1 night. After carrying out reduced pressure distilling off of the tetrahydrofuran after neglect and adding a phosphoric acid water solution, it extracted with toluene, the silica gel open column chromatography refined, and the allyl compound perylene made into the purpose was obtained (yield: 5.1g). The check of a product was performed by NMR.

[0078]

$\text{C}_{20}\text{H}_{11}-\text{Br} + \text{Mg} \longrightarrow \text{C}_{20}\text{H}_{11}-\text{MgBr}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{11}-\text{MgBr} + \text{CuI} + \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_{20}\text{H}_{11}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

[0079] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: delta (ppm)

3.75-3.95(2H,m,CH₂ -Ar),4.95-5.45(2H,m,CH₂ =CH-),5.90-6.38(1H,m,CH₂ =CH-),7.30-8.35(11H,m,Ar)

[0080] Next, like the time of compounding said 5-KORONE nil pentyl dimethylsilyl, by the high DOROSHI relation reaction which made platinum the catalyst, chlorosilicane was made to react to the allyl compound perylene obtained above, and 3-PERIRENIRU propyl dimethyl chlorosilicane which is a sililation reagent was compounded.

[0081] That is, allyl compound perylene:5.0g is first dissolved in benzene:100mL, and chloroplatinic acid:20mg and dimethyl chlorosilicane:10mL are added to this, and it was made to react at 80 degrees C for 3 hours, flowing back. And 3-PERIRENIRU propyl dimethyl chlorosilicane which filters and removes a platinum catalyst after a reaction, carries out reduced pressure distilling off of the still more superfluous dimethyl chlorosilicane and benzene, and is made into the purpose was obtained (yield: 6.1g). In addition, the check of a product was performed by NMR.

[0082] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: delta (ppm)

0.25 (6H, s, Si-CH 3×2), 1.4 (2H, m, Si-CH₂), 1.9 (2H, m, and Si-CH₂ CH₂), 3.1 (2H, m, CH₂-Ar), 8.3-7.2 (11H, m, Ar)

[0083] And it was made to react to silica gel by having used as the sililation reagent 3-PERIRENIRU propyl dimethyl chlorosilicane obtained above, and 3-peri RENIRU propyl silanizing bulking agent was obtained.

[0084] It was made to react to a detail more, for 8 hours, after distributing the silica gel (particle diameter: 5-micrometer, pole diameter:10nm, and surface area:300m² / g):1 weight section in the toluene:30 weight section and adding the 3-PERIRENIRU propyl dimethyl chlorosilicane:1.7 weight section and the pyridine:0.5 weight section to it, carrying out heating reflux. Suction filtration washing was carried out one by one in the 100 weight sections of a methanol and chloroform after this reaction, it dried at 50 degrees C, and the bulking agent (PER-3) of the example 3 of this invention was obtained.

[0085] Moreover, the bulking agent of the examples 1-3 of a comparison as well as the bulking agent of the example of this invention compounded from the start compound which corresponds, respectively.

[0086] and writing — it is made like, the amount of the stationary phase you are made to combine with the front face of the silica gel which is the elemental-analysis value and support of each bulking agent which were compounded, respectively is measured, and the result is shown in the following table 2. Moreover, the silica gel used in this example is 2 300m perg. It has surface area and is 2 this surface area of 1m. The value shown in the amount (mmol) of the stationary phase combined with the hit is a rate of surface reaction. And it is shown that the stationary phase is made to combine the bulking agent with this high rate of surface reaction at a high rate on the surface of silica gel. In addition, calculation of the rate of surface reaction was computed from carbonaceous content.

[0087]

[Table 2]

		充填剤 略号	炭素含有率 C%	表面反応率 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$
本 発 明 例	1	COP-5-1	22.01	2.6
	2	COP-5-2	4.34	0.4
	3	PER-3	14.87	2.0
比 較 例	1	PYE	18.45	3.2
	2	NE	14.15	3.3
	3	C18	18.30	3.2

[0088] Example Each of each bulking agent compounded in the comparison aforementioned example 1 of the hydrophobicity of two bulking agents and polar discernment ability was put in the chromatotube with a bore [of 4.6mm] phix die length of 150mm, and various columns were produced. And the hydrophobicity of a bulking agent and polar discernment ability were evaluated by performing the liquid chromatography of the various sample solutions using the obtained column.

[0089] More, liquid chromatography equipment is constituted from the liquid-sending pump (LC-9A mold: Shimadzu Make), a column in which said each bulking agent was put, a loop-formation type impregnation bulb (LEO dyne shrine make) which performs sample impregnation, and an ultraviolet detector (SPD-6A mold UV detector: Shimadzu Make) by the detail, and made all the liquid-sending rates of a mobile phase solvent the rate of flow of 1.0 mL/min at it. Moreover, the detection sensitivity of an ultraviolet detector was set as 0.08 - 0.16AUFS, and it measured by setting detection wavelength as 254nm further. In addition, column temperature is adjusted with a constant temperature bath, and it was made for analysis temperature to become 30 degrees C. And the data processor (CR-5A mold: Shimadzu Make) was used for measurement of elution time amount and a peak area.

[0090] Moreover, methyl benzoate, benzene, and three kinds of compounds of toluene were used for the sample at the mobile phase solvent using the methanol 60%. And these samples were made to dissolve in a methanol so that it may become the concentration of 200microg/mL, the sample solution was prepared, this was poured into in all 1-5microl and liquid chromatography equipment at detection sensitivity, and liquid chromatography was performed.

[0091] And the holding power of each sample by each bulking agent was investigated, and the separation factor of the methyl benzoate to benzene or toluene was further computed based on the holding power.

[0092]

[Table 3]

		充填剤 略号	k' 値			ベンゼンに対する分離係数	
			ベンゼン	安息香酸メチル	トルエン	安息香酸メチル	トルエン
本 発 明 例	1	COP-5-1	3.39	7.17	6.47	2.12	1.91
	2	COP-5-2	0.91	1.36	1.49	1.49	1.63
	3	PER-3	3.15	5.89	5.91	1.87	1.88
比 較 例	1	PYE	1.86	3.46	3.41	1.86	1.83
	2	NE	1.81	2.64	3.09	1.46	1.71
	3	C18	3.36	2.69	6.58	0.80	1.96

[0093] That is, the holding power of the solute which each bulking agent at the time of using various organic solvents as a mobile phase solvent gives is first shown in the above-mentioned table 3 considering k' value as an index. In addition, although the time amount (holding time) to the summit of the peak by which elution was carried out from the column is generally used after pouring a sample into a column when the maintenance property of a column (bulking agent) is shown Since it is that whose the relative evaluation of that is attained when this holding time has the same rate of flow of the mobile phase solvent which sends the liquid and the column moreover used is the same When the comparison of two or more columns and the magnitude of a column from which a bulking agent differs differ from each other, or when the liquid-sending rates of a mobile phase solvent differ, even if it compares said holding time, it becomes impossible to perform a relative comparison. Therefore, in the comparison as a result of chromatography separation of different conditions, it is the rate of the value expressed with k' of a degree type, i.e., the time amount which piles up in the column of the compound to the elution time amount of a solute which is not held held, and the maintenance property (holding power) of each solute will usually be evaluated.

k' = (tr-to)/to [0094] However, tr : The holding time of a solute, to : It is the elution time amount of the solute which is not held. And it becomes possible by using this k' value to be able to disregard the effect by the die length of a column, the difference between a size or the rate of flow, etc., with to perform characterization of a bulking agent purely.

[0095] Moreover, a separation factor is a value showing the ratio of maintenance (k' value) of two solutes, and is set

to one of the scales which show extent of separation between peaks. concrete — separation factor = — it asks with k' of solute besides value/ value of one solute. Therefore, when the inverse number of a separation factor or a separation factor serves as a big value, it can be judged that the bulking agent has the property to separate two solutes well.

[0096] And the bulking agent according to this invention holds the compound which has a hydrophobic radical for a long time from the place where the hydrophobicity is strengthened so that clearly also from this table 3. The methyl group of toluene is a hydrophobic radical and it is shown in the detail that the hydrophobic recognition ability to the sample of a bulking agent is so large that the separation factor of the toluene to benzene without a methyl group is large. Remove the bulking agent (COP-5-2) of the example 2 of this invention for which the conversion over the support of a stationary phase was reduced. In the bulking agent (COP-5-1, PER-3, PYE, NE) the stationary phase which has a polycyclic aromatic series functional group was made to combine If the number of the rings in the functional-group slack polycyclic aromatic series functional group which shows the inclination for the separation factor of the toluene to benzene to become large, and is carrying out chemical modification of the silica gel increases the more the more the number of the rings which constitute a polycyclic aromatic series functional group increases It became clear that a hydrophobic big sample is held for a long time.

[0097] Moreover, the holding power over the compound with which the bulking agent according to this invention has an electronic suction nature machine is also strengthened. In the detail, methyl benzoate has the functional group of electronic suction nature, and the separation factor of the methyl benzoate to benzene It is shown that the maintenance to a sample with the functional group of electronic suction nature is so large that the value is large. Rather than the case where the bulking agent (PYE) of the example 1 of a comparison is used, the direction at the time of using the bulking agent (COP-5-1) of the example 1 of this invention and the bulking agent (PER-3) of the example 3 of this invention The separation factor of the methyl benzoate to benzene became large, and it became clear that the sample which has the functional group of electronic suction nature is held for a long time, so that there were many rings which constitute the polycyclic aromatic series functional group combined with the silica gel which is support.

[0098] Thus, the hydrophobic recognition ability and the hydrophobic electronic interaction to a sample are made to improve, with, in addition to the separative power by hydrophobicity, an electronic interaction may separate a compound efficiently, so that there are many rings which constitute the polycyclic aromatic series functional group contained in a stationary phase. Therefore, with the bulking agent which identifies a sample and is separated only mainly by hydrophobicity like C18 system column, it is presumed by using the bulking agent concerning this invention that the compound group which was difficult to dissociate can also dissociate effectively.

[0099] example 3 — suppose that comparison examination is performed about the separability to PCBs by various kinds of bulking agents in this example. It specifically has a chlorine atom neither in the 2nd place nor the 6th place as a PCBs sample probably. 3 and 3' which are PCB permuted by four chlorine atoms, 4, and 4' — tetra-chloro biphenyl (IUPAC No.77) — The 2, 3, 4, and 4'-tetra-chloro biphenyl which is PCB which has one chlorine atom in the 2nd place, and was permuted by four chlorine atoms (IUPAC No.66), two — place — six — place — chlorine — an atom — not having — six — a piece — chlorine — an atom — permuting — having had — PCB — it is — three — three — ' — four — four — ' — five — five — ' — hexa — chloro — a biphenyl (IUPAC No.169) — two — place — six — place — four — a piece — chlorine — an atom — having — six — a piece — chlorine — an atom — permuting — having had — PCB — it is — two — two — ' — four — four — ' — six — six — ' — hexa — chloro — a biphenyl (IUPAC No.155) — preparing — You made it dissolve in toluene and these were prepared as the sample solution so that each concentration might turn into concentration of 1 mg/mL, and they were fluctuated and used about [1micro L-10micro] for L according to the detection sensitivity of PCBs. In addition, the used PCB sample is offered from the U.S. public health station illness prevention pin center, large, and is the same also in the following examples.

[0100] Moreover, as a bulking agent, the bulking agent shown in the following table 4 was put in the same column as said example 2, and liquid chromatography was performed about the various sample solutions prepared above using it. In addition, the equipment used for liquid chromatography and its condition were the same as an example 2. However, the mobile phase solvent set the detection wavelength of an ultraviolet detector as 220nm using the hexane.

[0101] And k' value which is the index of a maintenance property was calculated as the result, and it was shown in the following table 4. Moreover, IUPAC The ratio of k' of PCB of IUPAC No.77 to value' value of PCB of No.66, and IUPAC The ratio of k' of PCB of IUPAC No.169 to value' value of PCB of No.155 was computed as a separation factor, and was combined and shown in the following table 4.

[0102]

[Table 4]

		充填剤 略号	k' 値		分離係数 (B/A)	k' 値		分離係数 (D/C)
			A	B		C	D	
本 発 明 例	1	COP-5-1	1.14	3.00	2.63	0.28	7.98	28.59
	2	COP-5-2	0.17	0.28	1.62	0.02	0.37	20.56
	3	PER-3	0.60	1.42	2.38	0.23	2.76	12.00
比 較 例	1	PYE	0.64	1.31	2.05	0.20	2.33	11.53
	2	NE	0.36	0.51	1.43	0.16	0.63	3.85
	3	C18	0.08	0.10	1.18	0.05	0.09	2.04

A: IUPAC No. 66のPCB
 B: IUPAC No. 77のPCB
 C: IUPAC No. 155のPCB
 D: IUPAC No. 169のPCB

[0103] Receive PCBs which are not strong as for toxicity so that clearly from the result shown in this table 4. Receive the separation factor of strong toxic PCBs, and PCBs which have the chlorine atom in the 2nd place of a biphenyl frame, or the 6th place if it puts in another way. The separation factor of PCBs which have the chlorine atom neither in the 2nd place of a biphenyl frame, nor the 6th place The more the number of the rings of the polycyclic aromatic series functional group contained in a stationary phase increases, the more The bulking agent (COP-5-1, PER-3) of the example of this invention which made coronene and perylene combine with support rather than PYE which shows the inclination which becomes large and is used from the former It was shown that the separation factor is large, the bulking agent according to this invention holds strong toxic PCBs still longer than PCBs which are not strong as for toxicity, and the isomer of these PCBs may be separated effectively.

[0104] Moreover, in the bulking agent which combined coronene with support, even if the conversion of a stationary phase and support is low, PCBs can dissociate advantageously. In a detail, although carbon content is 4% in the bulking agent (COP-5-2) of the example 2 of this invention as shown in said table 1 IUPAC IUPAC to PCB of No.155 The bulking agent which the separation factor of PCB of No.169 became [bulking agent] 20 or more, and combined coronene with support High separability ability [as opposed to / in the thing of about 4% of low carbon content has the few amount of the stationary phase you were made to combine with support, i.e., what, / a PCB isomer from the bulking agent of a conventional type] was obtained.

[0105] Furthermore, the bulking agent of the example 1 of this invention you were made to combine with support by the spacer radical by which the polycyclic aromatic series functional group (koro NENIRU radical) was constituted from five methylene groups (COP-5-1), The place which compared the bulking agent (PER-3) of the example 3 of this invention you were made to combine with support by the spacer radical by which the polycyclic aromatic series functional group (pyrenyl radical) was constituted from three methylene groups, The spacer radical which combines a polycyclic aromatic series functional group and support The manifestation of the recognition ability of a PCB isomer, There is little effect affect the separability of the benzene derivative shown in Table 3 of said example 2 and the separability of the fullerene derivative shown in the example 6 mentioned later. These bulking agents are considered to have discovered the property of holding strong toxic PCBs which the chlorine atom has combined neither with the 2nd place nor the 6th place for a long time, only with the property of the polycyclic aromatic series functional group contained in a stationary phase. Therefore, the spacer radical which has combined a polycyclic aromatic series functional group and support Whether the chain length is different or functional groups other than a methylene group, such as ester, an amide, and the ether, are introduced into the spacer radical The 2nd place and the 6th place presume that strong PCBs of the toxicity which has the chlorine atom neither in the 2nd place nor the 6th place can hold a chlorine atom for a long time than PCBs which it has and which are not strong as for toxicity.

[0106] Example As 4PCB isomer carried out the separation above-mentioned, the toxicity of PCBs Since there is an inclination for toxicity to decrease, indeed if the number of the chlorine atoms combined with the 2nd place of the biphenyl frame or the 6th place generally increases Usually, in order to evaluate correctly the toxicity of PCBs contained in the sample, the bulking agent which can separate PCBs which have the chlorine atom in the 2nd place or the 6th place with PCBs which have the chlorine atom neither in the 2nd place nor the 6th place is effective.

[0107] So, in this example, the bulking agent (COP-5-1) of the example 1 of this invention shows clearly for separation with it and PCBs which have the chlorine atom in the 2nd place or the 6th place and which are not strong as for toxicity to be what may be performed effectively by holding strong PCBs of the toxicity which has the chlorine atom neither in the 2nd place nor the 6th place for a long time.

[0108] First, a united chlorine atomic number uses 4-6 PCBs here as a sample to separate. A united chlorine atomic number classifies them into the same thing. Further each What the chlorine atom has not combined with the 2nd place of a biphenyl, and the 6th place (C group), It divided into three groups of what two or more chlorine atoms have combined with the 2nd place, what one chlorine atom has combined with the 2nd place of a biphenyl, or the 6th place (M group), and a biphenyl, or the 6th place (O group).

[0109] Subsequently, like the example 3, you made it dissolve in toluene and each of these PCBs by which the group division was carried out was prepared as the sample solution so that concentration might turn into concentration of 1 mg/mL.

[0110] And about the various sample solutions which put the bulking agent of the example 1 of this invention, and the bulking agent of the example 2 of a comparison as a candidate for a comparison in the respectively same column as said example 2, and prepared them above as a bulking agent using it, liquid chromatography was performed and each elution time amount was shown in the following table 5. In addition, the equipment used for liquid chromatography and its condition are the same as an example 3, and the sample solution was fluctuated and used about [1micro L-10micro] for L according to detection sensitivity.

[0111]

[Table 5]

塩素原子数	試料グループ	試料溶液中に含まれる PCB IUPAC No.	溶出時間 (分)	
			COP-5-1	PYE
4	O	41, 44, 47, 49, 52	2.8~3.7	2.4~3.0
	M	56, 60, 66, 74	3.1~4.5	2.7~3.6
	C	77, 78, 79, 80, 81	3.6~8.8	2.9~4.8
5	O	87, 99, 101, 110	3.0~4.7	2.6~3.5
	M	105, 114, 118, 122	4.0~5.7	3.2~4.2
	C	126, 127	6.3~12.4	4.0~5.8
6	O	130, 137, 138, 146, 151, 153, 154, 158	2.2~4.7	2.2~3.6
	M	156, 157, 167, (189)	4.4~6.8	3.4~4.8
	C	169	16.6~19.4	6.2~7.0

[0112] When the bulking agent (COP-5-1) of the example 1 of this invention is used so that clearly from the result shown in this table 5 If a united chlorine atomic number compares with the same PCB isomers, the direction of the elution time amount of the PCB isomer (group C) which does not have the chlorine atom in the 2nd place and the 6th place It was shown that it is long to the 2nd place or the 6th place, and these groups C, Group M, and Group O may be advantageously separated into it from the elution time amount of the PCB isomer (Group M, Group O) which has the chlorine atom. On the other hand, when the bulking agent (PYE) of the example 1 of a comparison was used and the united chlorine atomic number compared with the same PCB isomers, there is no difference in the elution time amount of the PCB isomer (Group M, Group O) which has the chlorine atom in the elution time amount of the PCB isomer (group C) which does not have the chlorine atom in the 2nd place and the 6th place, the 2nd place, or the 6th place not much, and it was shown that separation is inadequate.

[0113] Moreover, the chromatogram at the time of carrying out coincidence separation of the isomer mixture of 72 sorts of PCBs was shown in drawing 1 and drawing 2 using the bulking agent of the example 1 of this invention, and the bulking agent of the example 1 of a comparison, respectively. In addition, the figure indicated on the peak in this drawing 1 and drawing 2 is IUPAC of PCBs which give the peak. No. is expressed. Moreover, liquid chromatography equipment and conditions It is the same as that of the above, and the sample solution is IUPAC. No. 2, 3, 11, 12, 13, 14, 15, 22, 28, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 41, 44, 47, 49, 52, 56, 60, 66, 74, 77, 78, 79, 80, 81, 87, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 122, 126, 127, 130, 137, 138, 146, 151, 153, 154, 156, 157, 158, 167, 169, 170, 172, 174, 177, 178, 180, 182, 183, 187, 189, 191, 193, 194, 195, 196, 197, 201, The reference standard of PCB which is 203,204,206,209 was diluted with toluene so that concentration might serve as 500microL/mL, and a total of 8microL impregnation of it was done.

[0114] And it is strong toxic IUPAC by using the bulking agent (COP-5-1) of the example 1 of this invention so that clearly also from this drawing 1 and drawing 2. Those separation is [the maintenance to strong toxic PCBs] inadequate consequently imperfect when the bulking agent (PYE) of the example 1 of a comparison is used to PCB of No.77,126,169 being separated completely.

[0115] With moreover, the strong group C of the inside of PCBs whose number of united chlorine atoms is four when liquid chromatography is performed in said table 5 using the bulking agent (COP-5-1) of the example 1 of this invention, and toxicity Although it is shown that a part of elution time amount overlaps, and separation of a group has not been completely performed among Groups M or Groups O who are not strong as for toxicity As shown in drawing 1, when liquid chromatography is performed using the bulking agent of the example 1 of this invention joining together — **** — chlorine — an atomic number — four — a piece — it is — PCB — an isomer — inside — most — being strong — toxicity — having — three — three — ' — four — four — ' — tetra — chloro — a biphenyl (IUPAC No.77) — abbreviation — it was shown that it dissociates completely and a toxic big PCB isomer may be separated effectively.

[0116] example 5 — in order to show clearly for it to be possible to separate fullerene effectively by using the bulking agent according to this invention in this example, it compared about the holding power and the separation factor of fullerene at the time of using the existing bulking agent and the bulking agent according to this invention, and that result was shown in the following table 6.

[0117] In addition, in this example, the fullerene obtained by carrying out separation purification of the fullerene mixing powder (trade name Refined C60 / product made from C70:vacuum metallurgy) as a sample used in order to

evaluate the maintenance property of the fullerene by the bulking agent was used. After said fullerene mixing powder extracted the fullerene allotrope or the isomer from the soot containing fullerene, it was made to dry, and from the place containing high order fullerene little in addition to C60 and C70, it carried out separation removal of these high order fullerene, carried out preparative isolation purification of C60 and C70, and used them as the reference standard at the detail. And the obtained standard fullerene was diluted with toluene and made into the sample solution so that concentration might turn into 0.3 – 1 mg/mL extent. Moreover, analysis was performed by doing 1micro L–5microL impregnation of the prepared standard substance if needed using a micro syringe. In addition, toluene was used for the mobile phase solvent. However, only when the mobile phase solvent was used for toluene and C18 mold bulking agent was used for a bulking agent since it cannot hold fullerene, the hexane which is a poor solvent was used for C18 mold bulking agent to fullerene. Moreover, detection wavelength of fullerene was set to 285nm.

[0118]

[Table 6]

		充填剤 略号	k' 値		分離係数 ($k' C_{70} / k' C_{60}$)
			C ₆₀	C ₇₀	
本 発 明 例	1	COP-5-1	2.27	6.07	2.68
	2	COP-5-2	0.05	0.13	2.56
	3	PER-3	0.40	0.95	2.40
比 較 例	1	PYE	0.80	1.57	1.96
	2	NE	0.11	0.15	1.36
	3	C18	0.70	1.23	1.75

[0119] Fullerene might be effectively separated by using the bulking agent according to this invention so that clearly also from the result shown in this table 6. That is, to the separation factor of C70 to C60 being two or less, by the case where the bulking agent of the examples 1–3 of this invention is used, the separation factor became two or more and having the property of identifying the difference in the configuration carbon number of fullerene more highly than the bulking agent used from the former was checked by each with the bulking agent of the examples 1–3 of a comparison used from the former.

[0120]

[Effect of the Invention] If it is in the bulking agent according to this invention so that clearly from the above explanation Have the interaction not only with a hydrophobic interaction but an electronic suction nature machine, the strong holding power over a solute may be demonstrated, and it sets under a reversed-phase-chromatography condition. It can be applied in favor also of matter, such as the sample which cannot be held or separated with C18 mold bulking agent which makes a hydrophobic interaction main separability, for example, PCBs, and fullerene, it can set to liquid chromatography actuation, and they can be held and separated effectively.

[0121] Moreover, according to the manufacture approach of the bulking agent for liquid chromatography of following this invention, it can manufacture easily by making the silylation reagent which has a polycyclic aromatic series functional group for the outstanding liquid chromatography like the above react with the hydroxyl group of a carrier surface.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the chromatogram which shows the result of having separated the isomer mixture of PCBs with liquid chromatography, using the bulking agent according to this invention.

[Drawing 2] It is the chromatogram which shows the result of having separated the isomer mixture of PCBs with liquid chromatography, using the bulking agent of the example of a comparison.

[Translation done.]

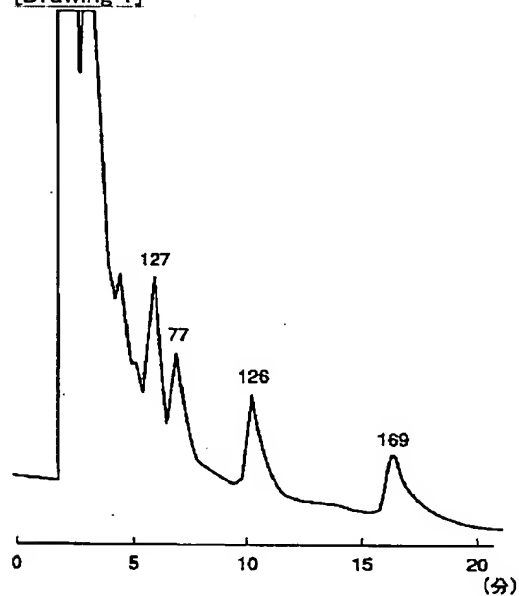
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

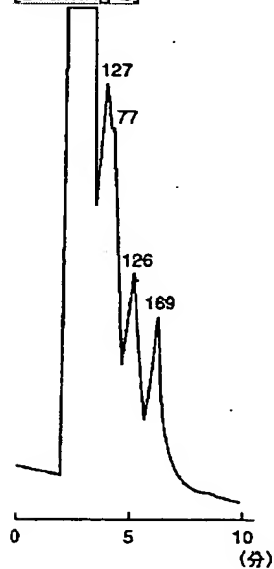
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-43222

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 30/48			G 0 1 N 30/48	L
B 0 1 D 15/00			B 0 1 D 15/00	K
B 0 1 J 20/26			B 0 1 J 20/26	L
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
C 0 8 G 61/00	N L F		C 0 8 G 61/00	N L F
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-190148

(22) 出願日 平成7年(1995)7月26日

(71) 出願人 391012730

ナカライテスク株式会社

京都府京都市中京区二条通烏丸西入東玉屋
町498番地

(72) 発明者 木全 一博

京都府京都市中京区二条通烏丸西入東玉屋
町498番地 ナカライテスク株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 三千雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 液体クロマトグラフィー用充填剤及びその製造法並びにそれを用いた分離方法

(57) 【要約】

【課題】 目的とする物質が分離され得るに十分な保持力を有している液体クロマトグラフィー用充填剤及びその有利な製造法を提供する。また、そのような充填剤を用いて、ポリ塩化ビフェニル類或いはフラーレン類を有利に分離する。

【解決手段】 液体クロマトグラフィー用充填剤を、縮合環の数が5～10の多環芳香族官能基にて化学修飾された担体より構成し、この充填剤を用いて、ポリ塩化ビフェニル類或いはフラーレン類を液体クロマトグラフィーで分離する。また、縮合環の数が5～10の多環芳香族官能基を有するシリル化剤を、担体表面の水酸基と反応せしめて、前記芳香族官能基を有する固定相を該担体の表面に形成せしめて、前記充填剤を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 縮合環の数が5～10である多環芳香族官能基にて化学修飾された担体より構成されていることを特徴とする液体クロマトグラフィー用充填剤。

【請求項2】 前記担体が、シリカゲルである請求項1に記載の液体クロマトグラフィー用充填剤。

【請求項3】 縮合環の数が5～10である多環芳香族官能基を有するシリル化剤を用い、該シリル化剤を、担体表面の水酸基と反応せしめて、前記多環芳香族官能基を有する固定相を、該担体の表面に形成することを特徴とする液体クロマトグラフィー用充填剤の製造法。

【請求項4】 前記担体が、シリカゲルである請求項3に記載の液体クロマトグラフィー用充填剤の製造法。

【請求項5】 液体クロマトグラフィー手法によってポリ塩化ビフェニル類若しくはフラーレン類を分離するに際して、縮合環の数が5～10である多環芳香族官能基にて化学修飾された担体より構成される充填剤を用いることを特徴とする分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、新規な液体クロマトグラフィー用充填剤及びその製造方法に係り、特にポリ塩化ビフェニル類やフラーレン類に対する保持力が効果的に大ならしめられ得る構造を有する液体クロマトグラフィー用充填剤と、それを有利に製造する方法に関する。また、本発明は、かかる液体クロマトグラフィー用充填剤を用いて、ポリ塩化ビフェニル若しくはフラーレン類を分離する方法にも関するものである。

【0002】

【背景技術】従来から、液体クロマトグラフィー手法は、広範囲の分離条件の適用が可能であり、試料を高温にさらす必要もなく、室温程度の低い温度条件下でも、化合物の分離が可能であるところから、生体関連物質から有機化合物全般に至る、種々の化合物の精製、分離等に広く利用されてきている。そして、この液体クロマトグラフィー手法による物質の分離能は、カラムに充填される充填剤の性能によって大きく影響されるところから、その充填剤の選択によって、液体クロマトグラフィー手法による化合物の分離能を高めることが出来るのである。

【0003】ところで、一般に、そのような液体クロマトグラフィー用充填剤としては、オクタデシル基を担体に結合させた C_{18} 型充填剤が多用されている。そして、この C_{18} 型充填剤を用いたカラム（以下、 C_{18} 系カラムという）は、その保持力が、 C_{18} 型充填剤の疎水性と試料の疎水性との相互作用によって発揮されているのであるが、最近においては、種々の化合物の分離が液体クロマトグラフィー手法にて行なわれるようになって来ているために、かかる C_{18} 系カラムで十分に分離ができない化合物も増加しつつある。

【0004】そして、そのような C_{18} 系カラムで分離困難な化合物群の一つに、例えば、ポリ塩化ビフェニル（以下、PCBという）類がある。このPCB類は耐燃性、熱的安定性、耐酸化性、電気的特性、溶解性、不活性、液体性等において優れているところから、各種の分野において利用され、特に以前は主として、変圧器、コンデンサー等の電気部品や熱媒として大量に使用されていたために、最近、環境問題において注目されているダイオキシン類よりも、遥かに多くのPCB類が環境に放出されているのである。而して、近年、PCB類の毒性が明らかとなると共に、PCB類による環境汚染が深刻な問題となっており、PCB類の分析、特に毒性に関する分析が必要となって来ている。

【0005】しかし、PCB類は、200種類以上の異性体を有しており、それら異性体を分離することが困難であることに加えて、ビフェニル骨格に結合している塩素原子の数や結合位置の違いにより、それぞれ異なる毒性を発揮するために、その毒性分析を行なうことが困難なものとなっている。

【0006】すなわち、PCB類は、一般に、そのビフェニル骨格において、それぞれが互いに結合している位置を1位とした場合の2位や6位に塩素原子が結合していないものが、強い毒性を発揮するのであり、特に3, 3', 4, 4'-テトラクロロビフェニル（IUPAC No. 77）、3, 3', 4, 4', 5-ペンタクロロビフェニル（IUPAC No. 126）、及び3, 3', 4, 4', 5, 5'-ヘキサクロロビフェニル（IUPAC No. 169）の毒性が強いことが明らかとされている。そして、種々のPCB試料の毒性を評価する際において、全PCB量を測定するだけでは、その毒性を正確に評価し得ないために、毒性の強いPCB類だけを分離して、その量を測定する必要があるのである。

【0007】しかしながら、例えば、ガスクロマトグラフィー手法を用いて毒性の強いPCB類を定量する場合には、PCB類を前処理するために、一般に活性炭カラムが使用される。そして、その活性炭カラムの毒性の強いPCB類に対する分離能が低く、PCB類を十分に分離するために、複数の活性炭カラムを必要とするところから、PCB類を定量する際の効率が悪くなるのである。また、キャピラリーGC-MSを用いて、PCB類を直接分析する場合には、試料の負荷量が少ないために、十分な感度が得られない等の問題が生じる。更に、担体のシリカゲルにビレニルエチル基を結合させたPYE充填剤を用いたカラム（以下、PYE系カラムという）を用いて、液体クロマトグラフィーにより、毒性の強いPCB類を分離する場合では、かかるPYE系カラムによるPCB類の保持時間が短く、十分な分離が行なわれ得ていないというのが現状である。それ故に、このような背景から、毒性の強いPCB類を効率よく分離す

る方法の開発が望まれているのである。

【0008】また、フラーレンも、 C_{60} 系カラムで効率的に分離することが出来ない化合物の一つである。このフラーレン類は、 C_{60} や C_{70} 等にて代表されるように、炭素原子だけから構成されてなる単体、或いはこの単体を基本骨格として、各種官能基が結合されてなる化合物群であって、超伝導材料、強磁性材料、医薬品、潤滑油、半導体等の分野に適用され得るような新たな機能が期待されている新しい物質である。

【0009】ところで、これらフラーレン類は、グラフ
10 ィイト棒のアーキ放電や抵抗加熱等の際に発生する煤と共に生成し、かかる煤をトルエンなどの芳香族炭化水素溶媒で抽出することによって、煤から分離されている。而して、現在のところ、単一種類のフラーレンのみを合成する技術が確立されていないところから、前記煤のトルエン抽出溶液の中に混在する多種のフラーレンの同素体より、それら同素体がそれぞれ有している有用な機能を発現せしめる上において、各同素体の分離、精製を行なうことが必要となる。しかしながら、フラーレン類
20 は、類似した性質を有している同素体乃至は異性体が非常に多いことに加えて、高融点の物質であり、また高温の条件下で他の同素体に変化する虞れがあるために、通常の化合物の精製によく用いられる蒸留、再結晶、昇華などの精製法による単離が困難である。従って、かかるフラーレン類の分離精製には、分離能が優れていて、しかも穏和な条件において、フラーレン類を分離し得る、液体クロマトグラフィー手法を用いた分離が期待されて
30 いる。

【0010】しかし、このフラーレンにしても、フラー
レン類をよく溶解するトルエン等の溶媒中において、 C_{60} 系カラムではほとんど保持されないために、うまく分
40 離することが出来ないという問題点があったのである。

【0011】従って、このような C_{60} 系カラムや、現存
する他の液体クロマトグラフィー用の充填剤を用いた場合において、充分には分離され得ない難分離性化合物が
50 存在するところから、そのような難分離性化合物、特にPCB類やフラーレン類を効率的に分離し得るような液体クロマトグラフィー用充填剤の開発が切望されているのである。

【0012】

【解決手段】そして、本発明者が、このような課題を解
決すべく、優れた保持力を有するような官能基について
鋭意探索を重ねた結果、担体を多環芳香族系官能基にて
化学修飾して得られる充填剤が、毒性の強いPCB類に
対して、より強い保持力を示し、しかも、その保持力
が、前記多環芳香族官能基を構成する縮合環の数が増加
するほど、強くなるという特性を見出した。そして、こ
のような充填剤をPCB類の分離に適用した結果、従来の
充填剤を適用した場合には分離することが困難であっ
た毒性の強いPCB類のみを、効果的に分離することが
50

可能となったのである。また、そのような多環芳香族官
能基結合型充填剤を、フラーレン類の分離に適用したと
ころ、従来の充填剤よりも、有利にフラーレン類を構成
する炭素数の差異をよく認識する充填剤であることが確
認でき、本発明に従う充填剤を用いることにより、効率
的にフラーレン類を分離し得ることが明らかとなった。

【0013】すなわち、本発明は、縮合環の数が5~1
0である多環芳香族官能基にて化学修飾された担体より
構成されていることを特徴とする液体クロマトグラフィー
用充填剤を、その要旨とするものである。

【0014】従って、そのような本発明に従う液体クロ
マトグラフィー用充填剤では、担体が多環芳香族官能基
を有する固定相にて化学修飾されているところから、そ
の固定相の疎水性により、各種化合物との間に疎水性相
互作用を惹起して、それら化合物が保持される。また、
それに加えて、多環芳香族官能基が多くの π 電子を有し
ている電子供与性官能基であるところから、電子吸引性
の置換基を有する、即ち電子受容性の化合物との間に惹
起される電荷移動相互作用が大きくなり、以て電子吸引
基を有する化合物が、より一層強く保持されることとな
る。更に、前記多環芳香族官能基の π 電子は、 π 電子を
有する化合物の π 電子との電子的相互作用が大きく、 π
電子を有する化合物も、強く保持されることとなる。

【0015】なお、かかる本発明に従う液体クロマトグ
ラフィー用充填剤の好ましい態様によれば、前記担体には、
シリカゲルが用いられることとなる。

【0016】そして、担体として、シリカゲルが採用さ
れることにより、担体材料の表面積が大きくなり、担体
表面に結合せしめられる固定相の量が容易に大ならしめ
られ得るところから、前記充填剤による化合物の保持
力、延いては分離能がより向上せしめられることとなる
のである。

【0017】また、本発明は、縮合環の数が5~10で
ある多環芳香族官能基を有するシリル化剤を用い、該シリ
ル化剤を、担体表面の水酸基と反応せしめて、前記多
環芳香族官能基を有する固定相を、該担体の表面に形成
することを特徴とする液体クロマトグラフィー用充填剤
の製造法をも、その要旨とする。

【0018】すなわち、上記の如く、縮合環の数が5~
40 10である多環芳香族官能基を有する固定相がシリル化
剤として調製され、それが担体表面の水酸基と反応せし
められることにより、担体への固定相の導入が、効率よ
く、確実に行なわれ得ることとなるのである。

【0019】さらに、本発明に従う液体クロマトグラ
フィー用充填剤の製造方法の好ましい態様によれば、前記
担体は、前述するように、シリカゲルとされる。

【0020】そして、そのように担体がシリカゲルとさ
れることにより、担体材料の表面積が大きくなり、しか
も前記シリル化剤と担体表面の水酸基との反応性がよく
なるところから、結合せしめられる固定相の量が多くな
50

る、換言すれば保持力が増大せしめられる充填剤がより有利に得られることとなる。また、シリル化剤と担体との反応性が増大せしめられているところから、担体に対して反応せしめられるシリル化剤の量を減らしても、優れた保持力を有する充填剤が得られることとなる。

【0021】さらに、本発明は、液体クロマトグラフィー手法によってポリ塩化ビフェニル類若しくはフラーレン類を分離するに際して、縮合環の数が5～10である多環芳香族官能基にて化学修飾された担体より構成される充填剤を用いることを特徴とする分離方法をも、その要旨とするものである。

【0022】すなわち、かかる分離方法においては、前記縮合環の数が5～10である多環芳香族官能基にて化学修飾された担体より構成される充填剤を用いているために、多環芳香族官能基と毒性の強いポリ塩化ビフェニル類とが相互作用を及ぼし易いところから、毒性の強いポリ塩化ビフェニルと毒性の強くないポリ塩化ビフェニルとが有利に分離されることとなる。また、多環芳香族官能基とフラーレン類との相互作用は、フラーレン類を構成している炭素数の違いにより異なるために、フラーレン同素体も有利に分離されることとなるのである。このように、本発明にあっては、従来の充填剤を用いた場合には、保持力が不十分であるために分離することが困難であった異性体や同素体等を効果的に分離し得るのである。

【0023】

【発明の実施の形態】ところで、本発明に従う充填剤としては、前記の如き縮合した環の数が5～10である多環芳香族官能基にて担体が化学修飾されたものであれば、如何なる形態のものであっても、差し支えないが、一般には、 $Ar-A-O$ -担体材料（但し、 Ar ：多環芳香族官能基、 A ：スペーサー基、 O ：酸素原子）にて表される化学結合型の充填剤である。

【0024】そして、かかる多環芳香族官能基が所定のスペーサー基（ A ）を介して結合せしめられて、目的とする充填剤を与える担体材料としては、前記した多環芳香族官能基が化学的に結合せしめられて保持され得るものであれば、公知の如何なる担体材料も用いられ得るが、かかる充填剤を製造するにあたって、充填剤の一般的な製法としてよく知られている有機珪素化合物（シリル化剤）を用いた化学修飾法を採用する場合にあっては、シリカゲルの他、多孔性ガラス、ガラスビーズ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等が適宜に用いられることとなる。尤も、担体材料の表面積並びにシリル化剤と担体表面の水酸基との反応性を考慮すると、前記担体の中でも、好ましくはシリカゲルや多孔性ガラスが、より好ましくはシリカゲルが用いられる。

【0025】なお、前記シリル化剤は、無機担体材料表面上に存在する水酸基だけに反応するものでなく、有機担体に存在するアルコール性水酸基とも反応する。この

シリル化剤とアルコール性水酸基との反応は、アルコールシラン（ $Si-O-R$ ）を形成し、その結合は、容易に加水分解を受けるため、水-アルコール混合溶媒を移動相溶媒とするような条件では使用できないが、移動相溶媒に水やアルコールを用いない条件下で液体クロマトグラフィーが行なわれる場合には、ポリスチレンゲル、ポリビニルアルコールゲル等の有機高分子ゲルやアガロース、セルロース等の多糖類を基剤とする担体材料を使用することも可能である。

【0026】また、前記Aにて表される、多環芳香族官能基と担体材料との間に結合せしめられるスペーサー基としては、充填剤によるPCB類やフラーレン類に対する保持力の大部分が、多環芳香族官能基部分にて発現され、スペーサー基の違いによる影響を殆ど受けないところから、公知の各種の原子団が用いられ得る。そして、そのようなスペーサー基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の直鎖炭化水素基が挙げられるが、それらに、エーテル結合、アミド結合、エステル結合、カルボニル基等の他、硫黄原子、窒素原子を含む官能基等が導入された原子団が用いられても、何等差し支えない。また、ここでは、スペーサー基を有する構造のものを例示したが、これだけに限定されるものではなく、前記多環芳香族官能基が、スペーサー基を介さずに、直接担体材料に結合せしめられていても、何等差し支えない。

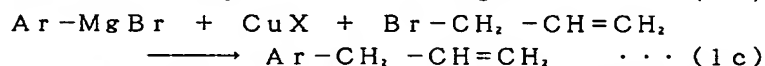
【0027】そして、本発明では、前記担体材料に対する化学修飾が、縮合環の数が5～10である多環芳香族官能基にて行なわれるのである。ただし、多環芳香族官能基の縮合環の数が5より小さい場合には、十分な保持力が得られず、目的とする化合物を分離することが困難となるからであり、また多環芳香族官能基の縮合環の数が10より大きい場合には、多環芳香族官能基が大きくなり、立体障害による反応阻害のために、担体への固定相の結合量が減少して、保持力が低下するからであり、更に縮合環の数の増加に従い、その天然に存在する量が少なくなるために、充填剤を製造する際に、必要量の多環芳香族化合物を得ることが困難となるからである。

【0028】また、そのような多環芳香族官能基としては、縮環数が5～10となるものであるならば、如何なるものをも採用され得るものであり、例えば、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレン基、ベンゾフルオランチニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピランスレニル基、デカシクレニル基、オバレニル基等が挙げられる。そして、これらの多環芳香族官能基は、環の歪みが少なくなることや環上の π 電子の共役が阻害されなくなることから、6員環のみで構成されていることが好ましいが、充填剤としての性能に影響を与えない範囲内で、例えば、前記ベンゾフル

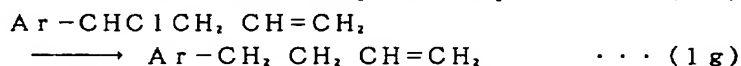
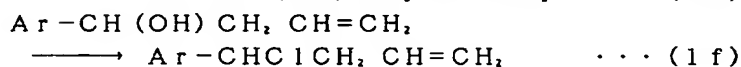
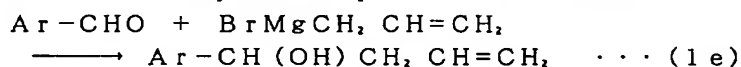
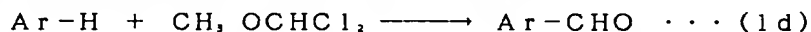
オランチニル基やデカシクレニル基のように5員環を構成環に含んでいたり、前記テトラフェニレン基のように8員環を構成環に含んでいたりしてもよい。また、多環芳香族官能基は、その環上において置換基を有していても、何等差し支えない。

【0029】ところで、本発明に従う充填剤中の固定相（多環芳香族官能基）の量は、溶質の保持時間に影響を与えるのであるが、一般に、その量が増加すると、溶質と固定相との相互作用が大きくなり、その結果として溶質の保持力が増大する。そして、この関連性はPCB類やフラーレン類についても同様に当てはめることが出来、固定相が多く結合せしめられてなる充填剤の使用により、PCB類やフラーレン類に対する強い保持力が発揮され、その結果、それら化合物の分離が効果的に為され得る。つまり、PCB類やフラーレン類に対する、より大きな保持力を有する充填剤を得るためには、出来るだけ多くの多環芳香族官能基が担体に結合せしめられることが望ましいのである。

【0030】一方、本発明に従う充填剤中の固定相の量の下限は、条件によって異なり、一概に決定されるものではないが、一般に、目的とする物質に対する保持力が有効に発揮されるのに十分な量があればよい。それ故、多環芳香族官能基を有する固定相にて担体を化学修飾する際に、その反応性が従来の充填剤における反応性に比べて多少悪いものであっても、本発明に従う充填剤に採用される固定相の溶質に対する保持力が強いところから、充分に使用され得るような充填剤が得られるのである。つまり、多環芳香族官能基にて化学修飾する際に、その多環芳香族官能基との反応性が悪くなるような担体*



【0034】また、この二重結合を有する置換基の導入は、上記の反応に限られるのではなく、例えば下記反応式(1d)～(1g)の如く行われてもよい。なお、こ※



【0036】次いで、前記反応式(1c)で得られた二重結合を有する多環芳香族官能基の二重結合部位に、下記反応式(2)に示される如く、白金触媒を用いてヒドロシラン(H-Si)を付加せしめる、所謂ヒドロシリレーション反応をすることにより、シリル化剤が得られるのである。そして、この反応において、ヒドロシラ★



*であっても、従来の充填剤よりも有用な充填剤が得られることがあり、そのために、反応せしめられる担体の選択の幅が有利に広げられるのである。具体的には、例えば、従来の充填剤と比較して3倍の保持力を有する充填剤では、かかる充填剤の固定相の量が1/3となっても、従来の充填剤と同程度の保持力を有するのであり、それより固定相の量が多くなるようにされれば、保持力の改善された有用な充填剤となるのである。

【0031】ここにおいて、本発明に従う液体クロマトグラフィー用充填剤は、公知の各種の反応を利用して製造され得るものであるが、一般に、1)多環芳香族官能基を有するシリル化剤を担体に反応せしめる方法、2)多環芳香族官能基を有する有機金属化合物を担体と反応せしめる方法、3)反応性を有する官能基を担体に導入した後、その官能基に多環芳香族官能基を結合せしめる方法等の反応を利用して製造されることとなる。

【0032】より詳細には、前記1)のシリル化剤を用いる方法では、先ず、多環芳香族官能基に二重結合を有する置換基が導入される。そして、この二重結合を有する置換基の多環芳香族官能基への導入は、多環芳香族官能基に、例えばアリル基等の二重結合を有する置換基を導入することにより、具体的には、下記反応式(1a)、(1b)、(1c)に示される反応のようにすることにより、有利に行なうことが出来るのである。なお、ここで、Arは多環芳香族官能基を、またCuXはハロゲン化銅を表しており、以下の反応式でも同様である。

【0033】

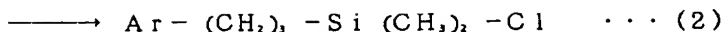
※ここでは二重結合を有する置換基として、4-ブテニル基の導入が行なわれている。

【0035】

★Nの付加反応は、反マルコフニコフ型の付加が主として進行し、アルケン分子の末端に珪素原子が結合するように反応する。かかる方法は、シリル化剤への転化率が大きく、副反応が少ないために、目的とする構造のシリル化剤が得られ易いという利点がある。

【0037】

Pt

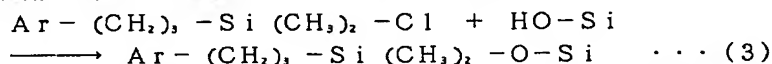


【0038】また、こうして合成されたシリル化剤の反応性の置換基としては、クロロシラン($\text{Si}-\text{Cl}$)基等が挙げられるが、そのような反応性置換基は、珪素原子に結合可能な4つの置換基のうち、必ずしも一つだけに限られず、2個あるいは3個の反応性の官能基を有するシリル化剤も、担体の化学修飾に適用され得る。そして、このようなシリル化剤の反応性の官能基としては、珪素原子に塩素($-\text{Cl}$)が結合せしめられてなるクロロシランに限らず、珪素原子に臭素($-\text{Br}$)、メトキシ($-\text{OCH}_3$)、エトキシ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、アルキルアミノ基($-\text{NR}_2$)等、担体表面に存在する水酸基等の活性部位と反応可能な官能基であれば、何れのものでも、本発明に適用され得るのである。

*【0039】なお、シリル化剤の合成方法として、上記においては、ヒドロシランの二重結合への付加反応を用いた方法を例示したが、何等これに限定されるものでなく、例えば、二つ以上の反応性の官能基(主として塩素)を持つ有機化合物とグリニヤール試薬等の有機金属試薬を反応させる方法でも、シリル化剤を合成することができる。

10 【0040】そして、反応式(2)で得られた多環芳香族官能基を有するシリル化剤を、反応式(3)に示されるように、シリカゲル($\text{HO}-\text{Si}$)等の担体に反応せしめることにより、目的とする充填剤を得ることが出来るのである。

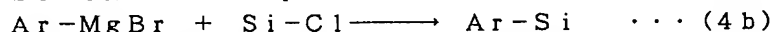
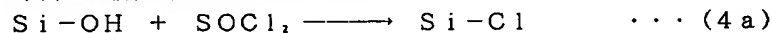
*【0041】



【0042】また、前記2)の有機金属化合物を用いる方法は、Locke等が報告している方法[D.C. Locke, J. J. Schermud and B. Banner, Anal. Chem., 44, 90 (1972)]であり、この方法では、下記反応式(4a)、(4b)に示される二段階の反応工程を経て、目的とする充填剤が得られるのである。なお、ここにおいて、反応式(4a)に示される反応は、塩化チオニルのような水酸基を塩素化することの出来る試薬を用いて、担体(例えば

※ばシリカゲル)の水酸基を塩素化する反応であり、反応式(4b)に示される反応は、前記反応式(1a)、(1b)に従って得られるグリニヤール試薬を、下記反応式(4a)において合成された塩素化担体と反応させて、Arにて表される多環芳香族官能基を担体に結合させる反応である。なお、反応式中、Siはシリカゲル残基を示す。

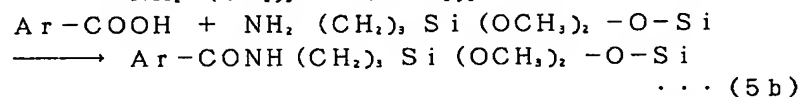
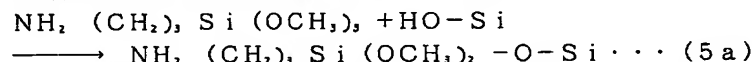
【0043】



【0044】さらに、前記3)の反応性を有する官能基を担体に導入した後に、その官能基に多環芳香族官能基を結合せしめる方法は、上記2)で示した有機金属化合物を担体と反応させる方法と類似するが、この方法では、下記反応式(5a)に示される如く、予めアミノ基のような反応性を有する官能基を担体(例えばシリカゲル)に導入し、このアミノ基と反応し得る官能基、例えば、カルボキシル基を有する多環芳香族官能基と、下記反応式(5a)において得られた反応性官能基の導入★

★れた担体とが、下記反応式(5b)に示されるように、ジシクロヘキシルカルボジイミド等の縮合剤にて縮合させられることにより、目的とする充填剤が得られるのである。なお、この例では、最終的にアミド結合が形成される反応について示されているが、その他エステル結合やエーテル結合等を形成する官能基の組合せについても、同様に行なわれ得るのである。また、反応式中のSi-O-はシリカゲル残基を示す。

【0045】



【0046】このように、本発明に従う充填剤は、各種の合成方法によって製造され得るものであるが、無機担体の有機化合物による化学修飾法として広く知られ、有機珪素化合物(シリル化剤)に結合している官能基の違いにより種々の官能基を無機担体に結合できる有用な手法であり、目的とする充填剤が容易に得られるところから、前記1)の方法により、製造されることが好ましい。

【0047】また、本発明は、かくの如き本発明に従う

充填剤を用いて、PCB類やフラーレン類を液体クロマトグラフィー分離することをも、その特徴とするものであり、これにより、効果的にPCB類やフラーレン類を分離することが出来るようになったのであるが、そのようなPCB類やフラーレン類の液体クロマトグラフィー手法による分離操作には、従来と同様な操作乃至は条件が採用されることとなる。

【0048】すなわち、そのような分離操作にあっては、本発明に従う充填剤を充填せしめたカラムに対し

て、PCB類やフラーレン類は、所定の溶媒に溶解させた溶液として供給せしめられることとなる。ところで、PCB類は、ヘキサン、イソオクタン等の炭化水素やトルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒によく溶解し、またフラーレン類は、トリクロロベンゼン、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒や二硫化炭素によく溶解するものであるところから、分離精製する場合、PCB類を溶解させる溶媒には、トルエン、ヘキサン等を、フラーレン類を溶解させる溶媒には、芳香族炭化水素系溶媒、二硫化炭素等を用いる方が、より高濃度の分離用試料溶液を調製することが可能となり、好ましい。

【0049】そして、この分離カラム内に溶液形態において供給されたPCB類やフラーレン類は、充填剤にて保持され、続いて、分離カラム内に流通せしめられる移動相溶媒にて、PCB類やフラーレン類が順次溶出せしめられるのである。なお、移動相溶媒として、PCB類については、PCB類と同じ紫外線吸収領域を有しておらず、PCB類をより有利に検出し得て、しかも試料と固定相との相互作用を阻害しないように π 電子を有していないヘキサン、イソオクタン等の炭化水素溶媒が用いられることが好ましく、またフラーレン類については、例えばトルエン、ヘキサン、又はトルエンとヘキサンの混合溶媒、好ましくは二硫化炭素又は二硫化炭素とトルエンの混合溶媒が用いられる。そして、PCB類やフラーレン類が、移動相溶媒によってそれぞれ個別に経時的に分離カラムから溶出せしめられ、この分離カラムから流出させられる溶出液を経時的に分離することにより、*

* PCB類やフラーレン類の各異性体或いは同素体を分離することが可能となるのである。

【0050】

【実施例】以下に、本発明を更に具体的に明らかにするために、本発明の幾つかの実施例を示すこととするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0051】実施例 1

——多環芳香族結合型充填剤の合成——

多環芳香族結合型シリカゲル充填剤は、1)多環芳香族化合物への二重結合の導入、2)二重結合を有する多環芳香族化合物とクロロシランとの反応、3)シリカゲルとクロロシランとの反応という3段階の反応を経て、表1に示す固定相(多環芳香族官能基+スパーサー基)構造を有する本発明例1~3及び比較例1~3の充填剤を合成した。なお、表1中において、本発明例1及び2の充填剤は、共に同じ固定相構造を有するが、これら充填剤を合成するに際して、固定相とシリカゲルとの反応率が相違せしめられており、区別するために、別の略号で示している。

【表1】

		充填剤 略号	固定相の構造	名 称
本 発 明 例	1	COP-5-1	$C_{24}H_{11}-(CH_2)_5-Si(CH_3)_2-$	コロネニルベンチルシリル
	2	COP-5-2	$C_{24}H_{11}-(CH_2)_5-Si(CH_3)_2-$	コロネニルベンチルシリル
	3	PER-3	$C_{20}H_{11}-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-$	ペリニルプロピルシリル
比 較 例	1	PYE	$C_{16}H_9-CH_2CH_2-Si(CH_3)_2-$	ピレニルエチルシリル
	2	NE	$C_{10}H_7-CH_2CH_2-Si(CH_3)_2-$	ナフチルエチルシリル
	3	C18	$C_{18}H_{17}-Si(CH_3)_2-$	オクタデシルシリル

【0052】(a)5-コロネニルベンチルジメチルシリル化充填剤の合成

——コロネンアルデヒドの合成——

まず、コロネン：6.0gを600mLの二硫化炭素に溶解せしめたものに、四塩化チタン：36mLを加えた後、0℃の温度条件下で攪拌しながら、これにジクロロメチルメチルエーテル：36mLを5分間掛けて滴下した。滴下後、氷冷下で、30分間攪拌し、更に室温で、1時間攪拌しながら反応させた。かかる反応後、氷を入

れた分液ロートに反応溶液を移し、振とうしてから、有機層を分離した。そして、更に残渣の水層を、二硫化炭素で抽出して、これを先に分離した有機層と合わせて、硫酸ナトリウムで乾燥後、二硫化炭素を減圧留去して、コロネンアルデヒドの粗結晶を得た。ここで得られた疎結晶を、ソックスレー抽出器を用いて、キシレンで抽出することにより、キシレンに不溶性の固体を除去し、キシレンから再結晶して、目的とするコロネンアルデヒドを得た(収量：6.2g)。なお、生成物の確認はNM

Rを用いて行なった。

* * [0053]



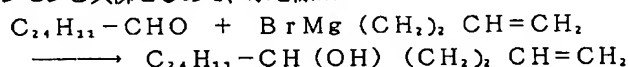
【0054】¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm)

8.5-8.95 (11H, m, Ar), 10.71 (1H, s, -CHO)

【0055】——2-(1-ヒドロキシ-4-ペンテニル)コロネンの合成——

マグネシウム: 0.73gとテトラヒドロフラン: 20 mLをフラスコに入れ、それに、アルゴン気流中で、4-ブromo-1-ブテン: 2.7gを加えて、グリニヤール試薬を調製した。また、上記で合成したコロネンアル

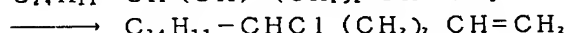
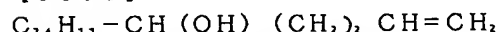
デヒド: 6.0gを、ベンゼンと共沸せしめて、水を除※



【0057】——2-(1-クロロ-4-ペンテニル)コロネンの合成——

上記で得られた粗2-(1-ヒドロキシ-4-ペンテニル)コロネン: 11.5gに、トリフェニルホスフィン: 10.5gと四塩化炭素: 100mLとを加え、6時間、還流しながら反応させた。かかる反応後、反応液にエタノールを加え、更に1時間、還流して、過剰のトリフェニルホスフィンを分解した。そして、得られた反応液の溶媒を留去した後、トルエンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、粗2-(1-クロロ-4-ペンテニル)コロネンを得た(収量: 7.5g)。

【0058】

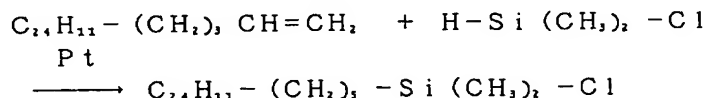


【0059】——1-コロネニル-4-ペンテンの合成——

上記で得られた粗2-(1-クロロ-4-ペンテニル)コロネン: 7.4gを、テトラヒドロフラン: 100mLに分散させて、これにリチウムアルミニウムヒドリド: 1.5gを加えた後、5時間、加熱還流しながら反応させた。そして、還流後、室温で、一夜、放置した。かかる反応後、反応液に、水を加えて、リチウムアルミニウムヒドリドを加水分解した後、目的とする化合物をベンゼンで抽出し、それを塩化カルシウムで乾燥した。得られたベンゼンを減圧留去した後、トルエン: ヘキサン=1:1を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、目的とする1-コロネニル-4-ペンテンを得た(収量: 5.8g)。なお、得られた1-コロネニル-4-ペンテンの確認はNMRで行なった。

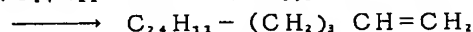
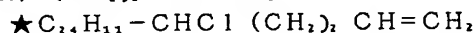
【0060】

★



※いたものを、テトラヒドロフランに分散させた。そして、これに、前記グリニヤール試薬を滴下した。そして、このグリニヤール試薬の滴下後、1時間、加熱還流しながら反応させた。かかる反応の後、得られた反応液を、室温まで冷却した後、それに水及び磷酸を加えて、トルエンで抽出した。得られたトルエン層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、トルエンを減圧留去して、粗2-(1-ヒドロキシ-4-ペンテニル)コロネンを得た(収量: 6.1g)。

【0056】



【0061】¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm)

2.14 (2H, tt, J=7.7Hz, 7.5Hz, -CH₂-CH₂-Ar), 2.35 (2H, dt, J=7.5Hz, 7.0Hz, CH₂=CH-CH₂), 3.54 (2H, t, J=7.7Hz, CH₂-Ar), 5.09 (1H, dd, J=10.3Hz [cis], 1.5Hz [geminal], CH₂=CH-), 5.18 (1H, dd, J=16.0Hz [trans], 1.5Hz [geminal], CH₂=CH-), 6.00 (1H, ddt, J=7.0Hz, 10.3Hz, 16.0Hz, CH₂=CH-), 8.30-8.88 (11H, m, Ar)。

【0062】——5-コロネニルベンチルジメチルクロロシランの合成——

次に、白金を触媒としたハイドロシリレーション反応により、上記で得られた1-コロネニル-4-ペンテンにクロロシランを反応させて、シリル化剤である5-コロネニルベンチルジメチルクロロシランを合成した。

【0063】すなわち、先ず1-コロネニル-4-ペンテン: 5gを、ベンゼン: 100mLに溶解させ、これに塩化白金酸: 20mgとジメチルクロロシラン: 10mLを加えて、80°Cで、3時間、還流しながら、反応させた。そして、反応後、白金触媒を濾過して除去し、更に過剰のジメチルクロロシランとベンゼンを減圧留去して、目的とする5-コロネニルベンチルジメチルクロロシランを得た(収量: 5.9g)。なお、生成物の確認はNMRで行なった。

【0064】

15

【0065】 ^1H -NMR (CDCl_3) : δ (ppm)
 0.3 (6H, s, $\text{Si}-\text{CH}_3 \times 2$), 0.8 (2H, m, $\text{Si}-\text{CH}_2$), 1.5 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1.8 (2H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 3.3 (2H, t, CH_2-Ar), 8.30-8.88 (11H, m, Ar)

【0066】——5-コロネニルベンチルジメチルシリル化充填剤の合成——

次いで、上記で得られた5-コロネニルベンチルジメチルクロロシランをシリル化剤として、シリカゲルに反応させて、5-コロネニルベンチルシリル化充填剤を得た。

【0067】より詳細には、シリカゲル（粒子径：5 μm 、細孔径：10 nm、表面積：300 m^2/g ）：1重量部をトルエン：30重量部に分散し、それに5-コロネニルベンチルジメチルクロロシラン：2重量部とピリジン：0.5重量部を加えた後、8時間、加熱還流しながら、反応させた。かかる反応の後、メタノールとクロロホルムの各々の100重量部で順次吸引濾過洗浄し、50℃で乾燥して、目的とする本発明例1の充填剤（COP-5-1）を得た。

【0068】なお、添加する5-コロネニルベンチルジメチルクロロシランを、上記の1/4に減量して、担体であるシリカゲルとシリル化剤との反応率を低下させた、本発明例2の充填剤（COP-5-2）も同様にして得た。

【0069】ところで、上記した反応以外にも、二重結合を有するコロネン誘導体を合成することが出来るのであり、その得られたコロネン誘導体とジメチルクロロシランとを反応させることにより、シリル化剤を得ることが出来る。例えばコロネンアルデヒドからビニルコロネンを経て、2-コロネニルエチルジメチルクロロシランは、以下の如く、合成することが出来る。

【0070】まず、臭化メチルトリフェニルホスホニウム：3.6 gを、テトラヒドロフラン：30 mLに分散させ、それに、室温条件で、1.5 Mのn-ブチルリチウム：6.7 mLを5分間掛けて滴下した。滴下後、室温において、2時間、攪拌した。これに、前記と同様にして合成したコロネンアルデヒド：3.3 gをテトラヒドロフラン：50 mLに分散せしめた溶液を加え、更に室温条件で、5時間、攪拌しながら、反応させた。かかる反応後、得られた反応液に、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えたものを、エーテルで抽出した。そして、得られたエーテル層を、硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して、粗結晶を得た。この粗結晶をジクロロメタン：10 mLに溶解させ、ヘキサン：酢酸エチル＝4：1を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、ビニルコロネンを得た（収量：1.5 g）。

16

【0071】 ^1H -NMR (CDCl_3) : δ (ppm)
 5.84 (1H, dd, $J=10.9, 1.57\text{ Hz}$, $=\text{CH}_2$), 6.24 (1H, dd, $J=17.2, 1.57\text{ Hz}$, $=\text{CH}_2$), 8.7 (1H, dd, $J=17.2, 10.9\text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{}$), 8.7-9.2 (11H, m, Ar)

【0072】そして、1-コロネニル-4-ベンテンから5-コロネニルベンチルジメチルクロロシランを合成した際と同様にして、ビニルコロネン：1.5 gを原料として、2-コロネニルエチルジメチルクロロシランを合成した（収量：1.9 g）。以下に、得られた生成物のNMRの結果を示す。

【0073】 ^1H -NMR (CDCl_3) : δ (ppm)
 0.29 (6H, s, $\text{Si}-\text{CH}_3 \times 2$), 1.44 (2H, m, CH_2), 3.74 (2H, m, CH_2), 8.6-9.0 (11H, m, Ar)

【0074】そして、このようにして得られた2-コロネニルエチルジメチルクロロシランにしても、前記5-コロネニルベンチルジメチルクロロシランから本発明例1の充填剤を合成した場合と同様にして、シリカゲルと反応させることにより、目的とする充填剤を得ることが出来る。

【0075】(b) 3-ベリレニルプロピルジメチルシリル化充填剤の合成

——プロモベリレンの合成——

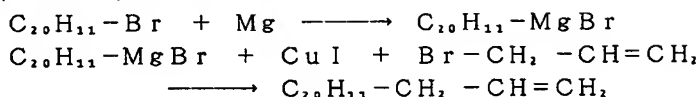
まず、ベリレン：10.0 gに四塩化炭素：80 mLを加え、臭素：2.0 mLを30 mLの四塩化炭素に溶解させた溶液を、1時間掛けて滴下した。そして、滴下後、6時間攪拌しながら反応させた。かかる反応の後、室温で、一夜、放置した。四塩化炭素を減圧留去し、エタノールを加えて還流した。冷却した後、粗結晶を吸引濾過して回収した（収量：11.5 g）。

【0076】
 $\text{C}_{10}\text{H}_{12} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{11}-\text{Br}$

【0077】——アリルベリレンの合成——

次いで、アルゴン気流中、溶媒としてのテトラヒドロフランに、マグネシウム：0.97 gと、前記反応で得られたプロモベリレン：11.5 gとを反応させて、グリニャール試薬を調製した。この際、反応を円滑に進行させるために、ヨウ化メチルを加えて反応を開始させた後、プロモベリレンを添加する方法で行った。添加完了後、1時間還流しながら反応させた。そして、反応後、得られた反応液を、-20℃まで冷却し、ヨウ化第一銅：3.8 gを加え、直ちに、臭化アリル：7.3 gを滴下した。滴下後、昇温しながら2時間反応した。反応後、1夜放置した。放置後、テトラヒドロフランを減圧留去し、硝酸水溶液を加えた後、トルエンで抽出し、シリカゲルオープンカラムクロマトグラフィーで精製し

て、目的とするアリルベリレンを得た(収量: 5.1 g)。生成物の確認は、NMRで行なった。



【0079】¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm)
3.75-3.95 (2H, m, CH₂-Ar), 4.95-5.45 (2H, m, CH₂=CH-), 5.90-6.38 (1H, m, CH₂=CH-), 7.30-8.35 (11H, m, Ar)

【0080】次に、前記5-コロネニルベンチルジメチルシリルを合成したときと同様にして、白金を触媒としたハイドロシリレーション反応により、上記で得られたアリルベリレンにクロロシランを反応させて、シリル化剤である3-ベリレニルプロピルジメチルクロロシランを合成した。

【0081】すなわち、まずアリルベリレン: 5.0 gを、ベンゼン: 100 mLに溶解させ、これに塩化白金酸: 20 mgとジメチルクロロシラン: 10 mLを加えて、80℃で、3時間、還流しながら、反応させた。そして、反応後、白金触媒を濾過して除去し、更に過剰のジメチルクロロシランとベンゼンを減圧留去して、目的とする3-ベリレニルプロピルジメチルクロロシランを得た(収量: 6.1 g)。なお、生成物の確認はNMRで行なった。

【0082】¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm)
0.25 (6H, s, Si-CH₃ × 2), 1.4 (2H, m, Si-CH₂), 1.9 (2H, m, Si-CH₂), 3.1 (2H, m, CH₂-Ar), 8.3-7.2 (11H, m, Ar)

【0083】そして、上記で得られた3-ベリレニルプロ

* 【0078】

*

※ロビルジメチルクロロシランをシリル化剤として、シリカゲルに反応させて、3-ベリレニルプロピルシリル化充填剤を得た。

【0084】より詳細には、シリカゲル(粒子径: 5 μm、細孔径: 10 nm、表面積: 300 m²/g): 1重量部をトルエン: 30重量部に分散し、それに、3-ベリレニルプロピルジメチルクロロシラン: 1.7重量部とピリジン: 0.5重量部を加えた後、8時間、加熱還流しながら、反応させた。かかる反応の後、メタノールとクロロホルムの各々の100重量部に順次吸引濾過洗浄し、50℃で乾燥して、本発明例3の充填剤(PER-3)を得た。

【0085】また、比較例1~3の充填剤も、それぞれ対応する出発化合物から、本発明例の充填剤と同様にして合成を行なった。

【0086】そして、かくの如くして、それぞれ合成された各充填剤の元素分析値及び担体であるシリカゲルの表面に結合せしめられている固定相の量を測定し、その結果を、下記表2に示す。また、本実施例において用いられたシリカゲルは1 g当り300 m²の表面積を有し、この表面積1 m²当りに結合している固定相の量(μmol)で示された値が表面反応率である。そして、この表面反応率が高い充填剤は、シリカゲルの表面に高い割合で固定相が結合せしめられていることを示している。なお、表面反応率の算出は、炭素の含有率から算出した。

【0087】

【表2】

		充填剤 略号	炭素含有率 C%	表面反応率 μmol/m ²
本 発 明 例	1	COP-5-1	22.01	2.6
	2	COP-5-2	4.34	0.4
	3	PER-3	14.87	2.0
比 較 例	1	PYE	18.45	3.2
	2	NE	14.15	3.3
	3	C18	18.30	3.2

【0088】実施例 2

充填剤の疎水性および極性識別能の比較

前記実施例1において合成された各充填剤のそれぞれを、内径4.6 mmφ×長さ150 mmのクロマト管に詰めて、各種カラムを作製した。そして、その得られたカラムを用いて、各種試料溶液の液体クロマトグラフィ

ーを行なうことにより、充填剤の疎水性及び極性識別能を評価した。

【0089】より詳細には、液体クロマトグラフィー装置は、送液ポンプ(LC-9A型: 株式会社島津製作所製)と、前記各充填剤が詰められたカラムと、試料注入を行なうループ式注入バルブ(レオダイン社製)と、紫

外吸収検出器（SPD-6A型UV検出器：株式会社島津製作所製）とから構成されており、移動相溶媒の送液速度を、全て1.0mL/minの流速とした。また、紫外吸収検出器の検出感度を、0.08～0.16AUFSに設定し、更に検出波長を、254nmに設定して、測定を行なった。なお、カラム温度を恒温水槽により調節して、分析温度が30℃となるようにした。そして、溶出時間とピーク面積の計測には、データ処理装置（CR-5A型：株式会社島津製作所製）を用いた。

【0090】また、移動相溶媒には、60%メタノール 10を用い、試料には、安息香酸メチル、ベンゼン、トルエン*

の3種類の化合物を用いた。そして、これら試料を、200μg/mLの濃度となるように、メタノールに溶解せしめて、試料溶液を調製し、これを検出感度に合わせて1～5μL、液体クロマトグラフィー装置に注入して、液体クロマトグラフィーを行なった。

【0091】そして、各充填剤による各試料の保持力を調べ、更にその保持力をもとにして、ベンゼンに対する安息香酸メチル或いはトルエンの分離係数を算出した。

【0092】

【表3】

		充填剤 略号	k' 値			ベンゼンに対する分離係数	
			ベンゼン	安息香酸メチル	トルエン	安息香酸メチル	トルエン
本 発 明 例	1	COP-5-1	3.39	7.17	6.47	2.12	1.91
	2	COP-5-2	0.91	1.36	1.49	1.49	1.63
	3	PER-3	3.15	5.89	5.91	1.87	1.88
比 較 例	1	PYE	1.86	3.46	3.41	1.86	1.83
	2	NE	1.81	2.64	3.09	1.46	1.71
	3	C18	3.36	2.69	6.58	0.80	1.96

【0093】すなわち、先ず、上記表3には、各種有機溶媒を移動相溶媒として用いた場合における各充填剤の与える溶質の保持力が、k' 値を指標として示されている。なお、一般に、カラム（充填剤）の保持特性を示す場合、試料をカラムに注入してから、カラムから溶出されたピークの頂上までの時間（保持時間）が用いられるが、この保持時間は、送液する移動相溶媒の流速が同一で、しかも用いられるカラムが同一である場合においてのみ、その相対的な評価が可能となるものであるために、充填剤が異なる複数のカラムの比較やカラムの大きさが違う場合、あるいは移動相溶媒の送液速度が異なる場合などにおいては、前記保持時間を比較しても、相対的な比較を行なうことが不可能となる。そのために、異なる条件のクロマトグラフィー分離の結果の比較においては、通常、次式のk' で表される値、即ち保持されない溶質の溶出時間に対する保持される化合物のカラム内に滞留する時間の割合で、各溶質の保持特性（保持力）が評価されることとなる。

$$k' = (t_r - t_0) / t_0$$

【0094】但し、t_r：溶質の保持時間、t₀：保持されない溶質の溶出時間である。そして、かかるk' 値を用いることにより、カラムの長さや太さ或いは流速の違い等による影響を無視することが出来るのであり、以て純粋に充填剤の特性評価を行なうことが可能となるのである。

【0095】また、分離係数は、二つの溶質の保持（k' 値）の比率を表す値であり、ピーク間の分離の程度を示す尺度の一つとされる。具体的には、

分離係数＝一つの溶質のk' 値／他の溶質のk' 値で求められる。従って、分離係数或いは分離係数の逆数が大きな値となる場合には、充填剤が二つの溶質をよく分離する性質を持っていると判断できる。

【0096】そして、かかる表3からも明らかなように、本発明に従う充填剤は、その疎水性が強められているところから、疎水性基を有する化合物を、より長く保持するのである。詳細には、トルエンのメチル基は疎水性基であり、メチル基を持たないベンゼンに対するトルエンの分離係数が大きいほど充填剤の試料に対する疎水性の認識能が大きいことを示しており、固定相の担体に対する反応率を低下させた本発明例2の充填剤（COP-5-2）を除く、多環芳香族官能基を有する固定相が結合せしめられた充填剤（COP-5-1、PER-3、PYE、NE）では、多環芳香族官能基を構成する環の数が増加すればするほど、ベンゼンに対するトルエンの分離係数が大きくなる傾向を示し、シリカゲルを化学修飾している官能基たる多環芳香族官能基における環の数が増加すると、疎水性の大きな試料が、より長く保持されることが明らかとなった。

【0097】また、本発明に従う充填剤は、電子吸引性基を有する化合物に対する保持力も強められている。詳細には、安息香酸メチルは、電子吸引性の官能基を有しており、ベンゼンに対する安息香酸メチルの分離係数は、その値が大きいほど、電子吸引性の官能基をもつ試料に対する保持が大きいことを示しており、比較例1の充填剤（PYE）を用いた場合よりも、本発明例1の充填剤（COP-5-1）や本発明例3の充填剤（PER

ー3)を用いた場合の方が、ベンゼンに対する安息香酸メチルの分離係数が大きくなり、担体であるシリカゲルに結合している多環芳香族官能基を構成する環の数が多いほど、電子吸引性の官能基を有する試料がより長く保持されることが明らかとなった。

【0098】このように、固定相中に含まれる多環芳香族官能基を構成する環の数が多いほど、試料に対する疎水性の認識能及び電子的な相互作用とが向上せしめられるのであり、以て疎水性による分離能力に加えて、電子的な相互作用により、化合物を効率的に分離し得るのである。従って、本発明に係る充填剤を用いることにより、C₁₈系カラムのように主として疎水性によってのみ試料を識別、分離する充填剤では分離が困難であった化合物群も、効果的に分離を行ない得ることが推定されるのである。

【0099】実施例 3

この実施例では、各種の充填剤によるPCB類に対する分離能について、比較検討を行なうこととする。具体的には、先ず、PCB類試料として、2位や6位に塩素原子を有さず、4個の塩素原子で置換されたPCBである3, 3', 4, 4'-テトラクロロビフェニル(IUPAC No. 77)、2位に1個の塩素原子を有し、4個の塩素原子で置換されたPCBである2, 3, 4, 4'-テトラクロロビフェニル(IUPAC No. 66)、2位や6位に塩素原子を有さず、6個の塩素原子で置換されたPCBである3, 3', 4, 4', 5, 5'-ヘキサクロロビフェニル(IUPAC No. 1*

*69)、2位と6位に4個の塩素原子を有し、6個の塩素原子で置換されたPCBである2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサクロロビフェニル(IUPAC No. 155)を用意し、これらを、それぞれの濃度が1mg/mLの濃度となるようにトルエンに溶解せしめて試料溶液として調製し、PCB類の検出感度に合わせ、1μL~10μL程度に増減して用いた。なお、用いられたPCB試料は、米国公衆保健局疾病予防センターから提供されたものであり、以下の実施例でも同様である。

【0100】また、充填剤として、下記表4に示される充填剤を、前記実施例2と同様なカラムに詰めて、それを用いて、前記で調製した各種試料溶液について、液体クロマトグラフィーを行なった。なお、液体クロマトグラフィーに用いた装置及びその条件は、実施例2と同様であった。但し、移動相溶媒は、ヘキサンを用い、紫外吸収検出器の検出波長は、220nmに設定した。

【0101】そして、その結果として、保持特性の指標であるk'値を求め、下記表4に示した。また、IUPAC No. 66のPCBのk'値に対するIUPAC No. 77のPCBのk'値の比、及びIUPAC No. 155のPCBのk'値に対するIUPAC No. 169のPCBのk'値の比を、分離係数として算出し、下記表4に併せ示した。

【0102】

【表4】

	充填剤 略号	k' 値		分離係数 (B/A)	k' 値		分離係数 (D/C)
		A	B		C	D	
本発明例	1 COP-5-1	1.14	3.00	2.63	0.28	7.98	28.59
	2 COP-5-2	0.17	0.28	1.62	0.02	0.37	20.56
	3 PER-3	0.60	1.42	2.38	0.23	2.76	12.00
比較例	1 PYE	0.64	1.31	2.05	0.20	2.33	11.53
	2 NE	0.36	0.51	1.43	0.16	0.63	3.85
	3 C18	0.08	0.10	1.18	0.05	0.09	2.04

A: IUPAC No. 66のPCB
B: IUPAC No. 77のPCB
C: IUPAC No. 155のPCB
D: IUPAC No. 169のPCB

【0103】かかる表4に示される結果から明らかなように、毒性の強くないPCB類に対する、毒性の強いPCB類の分離係数、換言すればビフェニル骨格の2位や6位に塩素原子を有しているPCB類に対する、ビフェニル骨格の2位や6位に塩素原子を有していないPCB類の分離係数は、固定相中に含まれる多環芳香族官能基の環の数が増加すればするほど、大きくなる傾向を示し、従来から用いられているPYEよりも、コロネンやベリレンを担体に結合せしめた本発明例の充填剤(CO

P-5-1、PER-3)の方が、分離係数が大きくなっているものであり、本発明に従う充填剤が、毒性の強いPCB類を、毒性の強くないPCB類より一層長く保持して、それらPCB類の異性体を効果的に分離し得ることが示されたのである。

【0104】また、コロネンを担体に結合させた充填剤では、固定相と担体との反応率が低くても、PCB類が有利に分離出来るのである。詳細には、例えば本発明例2の充填剤(COP-5-2)では、前記表1に示され

るように、炭素含有率が4%であるが、IUPAC No. 155のPCBに対する、IUPAC No. 169のPCBの分離係数は20以上となり、コロネンを担体に結合させた充填剤は、4%程度の低い炭素含有率のもの、即ち担体に結合せしめられた固定相の量が少ないものでも、従来型の充填剤よりも、PCB異性体に対する高い分離性能が得られたのである。

【0105】さらに、多環芳香族官能基（コロネニル基）がメチレン基5個から構成されたスペーサー基で担体に結合せしめられた本発明例1の充填剤（COP-5-1）と、多環芳香族官能基（ビレニル基）がメチレン基3個から構成されたスペーサー基で担体に結合せしめられた本発明例3の充填剤（PER-3）とを比較したところ、多環芳香族官能基と担体とを結合するスペーサー基が、PCB異性体の認識能の発現や、前記実施例2の表3に示したベンゼン誘導体の分離能、後述する実施例6に示すフラーレン誘導体の分離能に及ぼす影響は少なく、それら充填剤が、2位や6位に塩素原子が結合していない毒性の強いPCB類をより長く保持するという特性は、固定相中に含まれる多環芳香族官能基の特性によってのみ発現していると考えられる。従って、多環芳香族官能基と担体とを結合しているスペーサー基は、その鎖長が違っていても、或いはメチレン基の他に、エステル、アミド、エーテル等の官能基がスペーサー基に導入されていても、2位や6位に塩素原子を有していない、毒性の強いPCB類を、2位や6位に塩素原子を有する、毒性の強くないPCB類よりも長く保持し得ると推定されるのである。

【0106】実施例 4

PCB類異性体の分離

前述したように、PCB類の毒性は、一般に、そのビフェニル骨格の2位や6位に結合している塩素原子の数が多くなればなるほど、毒性が減少する傾向があるために、通常、試料中に含有されているPCB類の毒性を正*

* 確に評価するためには、2位や6位に塩素原子を有していないPCB類と、2位や6位に塩素原子を有しているPCB類を分離することの出来る充填剤が有効である。

【0107】そこで、本実施例では、本発明例1の充填剤（COP-5-1）が、2位や6位に塩素原子を有していない、毒性の強いPCB類をより長く保持し、それと2位や6位に塩素原子を有している、毒性の強くないPCB類との分離が、効果的に行なわれ得るものであることを明らかにする。

10 【0108】先ず、ここでは、分離する試料として、結合している塩素原子数が4～6個のPCB類を用い、それらを、結合している塩素原子数が同じであるものに区分し、更にそれぞれを、ビフェニルの2位及び6位に塩素原子が結合していないもの（Cグループ）、ビフェニルの2位或いは6位に塩素原子が1個結合しているもの（Mグループ）、ビフェニルの2位或いは6位に塩素原子が2個以上結合しているもの（Oグループ）の、3つのグループに分けた。

20 【0109】次いで、これらグループ分けされたPCB類のそれぞれを実施例3と同様に、濃度が1mg/mLの濃度となるようにトルエンに溶解せしめて試料溶液として調製した。

30 【0110】そして、充填剤として、本発明例1の充填剤及び比較対象としての比較例2の充填剤とを、それぞれ前記実施例2と同様なカラムに詰めて、それを用いて、前記で調製した各種試料溶液について、液体クロマトグラフィーを行ない、それぞれの溶出時間を、下記表5に示した。なお、液体クロマトグラフィーに用いた装置及びその条件は、実施例3と同様であり、試料溶液は、検出感度に合わせて、1μL～10μL程度に増減して用いた。

【0111】

【表5】

塩素原子数	試料グループ	試料溶液中に含まれる PCB IUPAC No.	溶出時間（分）	
			COP-5-1	PYE
4	O	41, 44, 47, 49, 52	2.8～3.7	2.4～3.0
	M	56, 60, 66, 74	3.1～4.5	2.7～3.6
	C	77, 78, 79, 80, 81	3.6～8.8	2.9～4.8
5	O	87, 99, 101, 110	3.0～4.7	2.6～3.5
	M	105, 114, 118, 122	4.0～5.7	3.2～4.2
	C	126, 127	6.3～12.4	4.0～5.8
6	O	130, 137, 138, 146, 151, 153, 154, 158	2.2～4.7	2.2～3.6
	M	156, 157, 167, (189)	4.4～6.8	3.4～4.8
	C	169	16.6～19.4	6.2～7.0

【0112】かかる表5に示される結果から明らかなように、本発明例1の充填剤（COP-5-1）を用いた

場合には、結合している塩素原子数が同じPCB異性体同士で比較すると、2位及び6位に塩素原子を有していないPCB異性体（グループC）の溶出時間の方が、2位或いは6位に塩素原子を有しているPCB異性体（グループM、グループO）の溶出時間より長く、それらグループCとグループM及びグループOとが、有利に分離され得ることが示された。一方、比較例1の充填剤（PYE）を用いた場合には、結合している塩素原子数が同じPCB異性体同士で比較すると、2位及び6位に塩素原子を有していないPCB異性体（グループC）の溶出時間と2位或いは6位に塩素原子を有しているPCB異性体（グループM、グループO）の溶出時間とに余り差がなく、分離が不十分であることが示された。

【0113】また、図1及び図2には、それぞれ本発明例1の充填剤及び比較例1の充填剤を用いて、72種のPCB類の異性体混合物を、同時分離した際のクロマトグラムを示した。なお、かかる図1、図2において、ピークの上に記載されている数字は、そのピークを与えるPCB類のIUPAC No.を表している。また、液体クロマトグラフィー装置及び条件は、上記と同様であり、試料溶液は、IUPAC No. が、2,3,11,12,13,14,15,22,28,33,35,36,37,38,39,41,44,47,49,52,56,60,66,74,77,78,79,80,81,87,99,101,105,110,114,118,122,126,127,130,137,138,146,151,153,154,156,157,158,167,169,170,172,174,177,178,180,182,183,187,189,191,193,194,195,196,197,201,203,204,206,209であるPCBの標準品を、トルエンで、濃度が500μL/mLとなるように希釈して、合計8μL注入した。

【0114】そして、かかる図1及び図2からも明らかに、本発明例1の充填剤（COP-5-1）を用いることにより、毒性の強いIUPAC No. 77、126、169のPCBが完全に分離されているのに対して、比較例1の充填剤（PYE）を用いた場合には、毒性の強いPCB類に対する保持が不十分で、その結果、それらの分離が不完全なものとなっているのである。

【0115】また、前記表5において、本発明例1の充填剤（COP-5-1）を用いて、液体クロマトグラフィーを行なった場合に、結合している塩素原子の数が4*

*個であるPCB類の内、毒性の強いグループCと、毒性の強くないグループM或いはグループOとの間で、溶出時間が一部重複し、グループの分離が完全に出来ていないことが示されているが、図1に示されるように、本発明例1の充填剤を用いて、液体クロマトグラフィーを行なった場合には、結合している塩素原子数が4個であるPCB異性体の中で、最も強い毒性を有する3, 3', 4, 4'-テトラクロロビフェニル（IUPAC No. 77）は、略完全に分離されており、毒性の大きなPCB異性体が効果的に分離され得ることが示された。

【0116】実施例 5

この実施例では、本発明に従う充填剤を用いることにより、効果的にフラーレン類を分離することが可能であることを明らかにするために、既存の充填剤と本発明に従う充填剤とを用いた場合のフラーレンの保持力と分離係数に関して比較を行ない、その結果を、下記表6に示した。

【0117】なお、この実施例において、充填剤によるフラーレン類の保持特性を評価するために用いられる試料としては、フラーレン混合粉末（商品名 Refined C₆₀/C₇₀：真空冶金製）を分離精製して得られたフラーレンが用いられた。詳細には、前記フラーレン混合粉末は、フラーレン類を含むススからフラーレン同素体あるいは異性体を抽出した後、乾燥させたものであり、C₆₀、C₇₀以外に少量の高次フラーレンを含有しているところから、それら高次フラーレンを分離除去して、C₆₀とC₇₀を分取精製して標準品とした。そして、得られた標準フラーレンを濃度が0.3~1mg/mL程度となるようにトルエンで希釈して試料溶液とした。また、分析は、調製した標準試料をマイクロシリンジを用いて必要に応じて1μL~5μL注入することで行った。なお、移動相溶媒には、トルエンを用いた。但し、C₁₈型充填剤は、トルエンを移動相溶媒を用いると、フラーレン類を保持し得ないために、充填剤にC₁₈型充填剤を用いた場合のみ、フラーレン類に対して貧溶媒であるヘキサンを用いた。また、フラーレンの検出波長は285nmとした。

【0118】

【表6】

		充填剤 略号	k' 値		分離係数 (k' C ₇₀ /k' C ₆₀)
			C ₆₀	C ₇₀	
本 発 明 例	1	COP-5-1	2.27	6.07	2.68
	2	COP-5-2	0.05	0.13	2.56
	3	PER-3	0.40	0.95	2.40
比 較 例	1	PYE	0.80	1.57	1.96
	2	NE	0.11	0.15	1.36
	3	C18	0.70	1.23	1.75

【0119】かかる表6に示される結果からも明らかなように、本発明に従う充填剤を用いることにより、効果的にフラーレン類が分離され得たのである。即ち、従来から用いられている比較例1～3の充填剤では、 C_{60} に対する C_{70} の分離係数が2以下であるのに対して、本発明例1～3の充填剤を用いた場合には、何れも、分離係数が2以上となり、フラーレン類の構成炭素数の違いを、従来から用いられている充填剤より高く識別する特性を有していることが確認されたのである。

【0120】

【発明の効果】以上の説明から明かなように、本発明に従う充填剤にあっては、疎水性相互作用のみならず、電子吸引性基との相互作用を有しており、溶質に対する強い保持力が発揮され得るのであり、逆相クロマトグラフィー条件下において、疎水性相互作用を主たる分離能とする C_{60} 型充填剤で保持又は分離できない試料、例えば*

*ばPCB類やフラーレン類等の物質にも有利に適用され、液体クロマトグラフィー操作において、それらを効果的に保持、分離することが出来るのである。

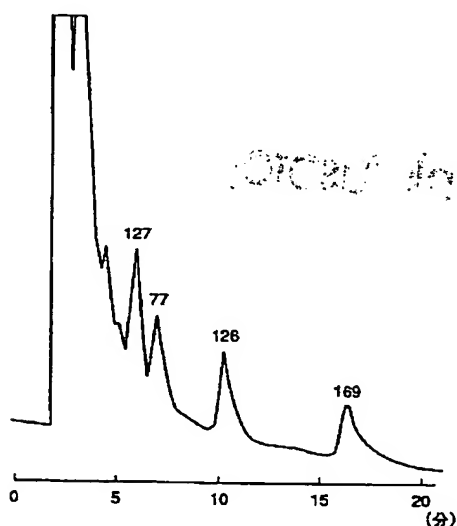
【0121】また、本発明に従う液体クロマトグラフィー用充填剤の製造方法によれば、上記の如き優れた液体クロマトグラフィーを、多環芳香族官能基を有するシリル化剤を、担体表面の水酸基と反応せしめることにより、容易に製造することが出来るのである。

【図面の簡単な説明】

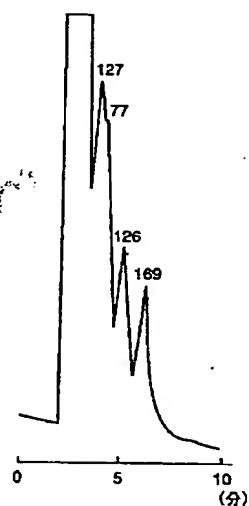
10 【図1】 本発明に従う充填剤を用いて、PCB類の異性体混合物を液体クロマトグラフィーにより分離した結果を示すクロマトグラムである。

【図2】 比較例の充填剤を用いて、PCB類の異性体混合物を液体クロマトグラフィーにより分離した結果を示すクロマトグラムである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
G 0 1 N 30/88

識別記号 片内整理番号

F I
G 0 1 N 30/88

技術表示箇所
C

This Page Blank (uspto)